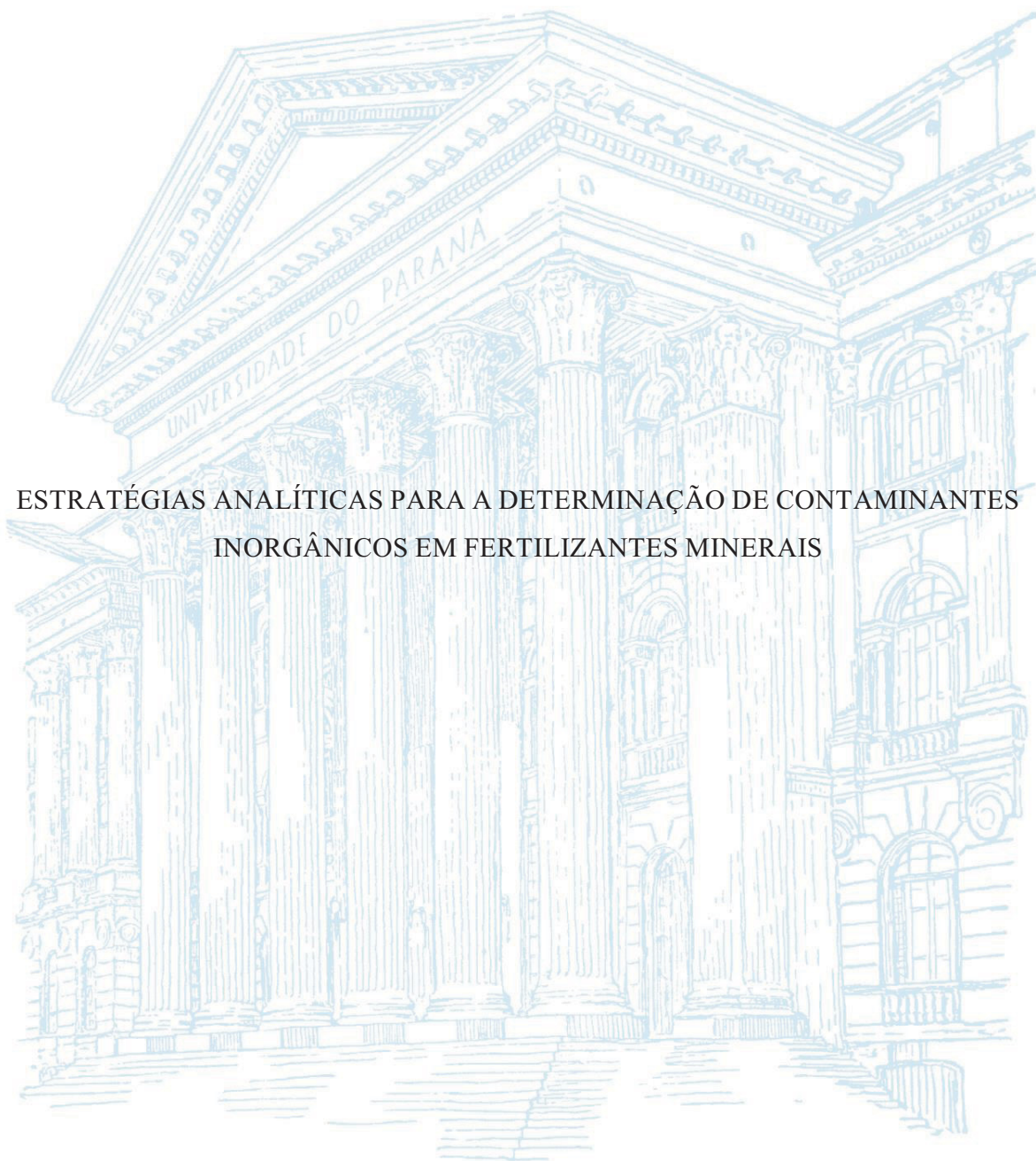


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LOANA MARA BAIKA

ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES  
INORGÂNICOS EM FERTILIZANTES MINERAIS



CURITIBA  
2017

LOANA MARA BAIKA

ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES  
INORGÂNICOS EM FERTILIZANTES MINERAIS

Dissertação apresentada como parte dos requisitos à  
obtenção do grau de Mestre em Química, no Programa de  
Pós-Graduação em Química, no Setor de Ciências Exatas,  
da Universidade Federal do Paraná.  
Área de Concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi

Coorientador: Dr. Éder José dos Santos

CURITIBA  
2017

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

---

B152e      Baika, Loana Mara  
             Estratégias analíticas para a determinação de contaminantes inorgânicos em fertilizantes minerais /  
             Loana Mara Baika. – Curitiba, 2017.  
             75 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2017.

Orientador: Marco Tadeu Grassi.  
Coorientador: Éder José dos Santos.

1. Fertilizante mineral. 2. Extração por ultrassom. 3. Contaminantes. I. Universidade Federal do Paraná. II. Grassi, Marco Tadeu. III. Santos, Éder José dos. IV. Título.

CDD: 543

---

Bibliotecária: Romilda Santos CRB-9/1214

TERMO DE APROVAÇÃO


**ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE  
CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM FERTILIZANTES MINERAIS**

por

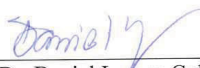
**LOANA MARA BAIKA**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de  
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,  
pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:



Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi  
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Daniel Lazaro Gallindo Borges  
Dep. de Química – UFSC



Prof. Dr. Gilberto Abate  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 24 de março de 2017.

## **AGRADECIMENTOS**

À minha família...

Aos meus pais Aureo e Sirley.

Ao João Carlesso pelo apoio nos mais variados momentos.

Aos Professores...

Marco Tadeu Grassi pela confiança no meu trabalho, pela oportunidade concedida, pela orientação, pela dedicação prestada e pela paciência durante todo esse período.

Éder José dos Santos, que mais do que um orientador, foi o mentor na minha trajetória acadêmica, desde a minha primeira bolsa de iniciação científica, foram três anos finais do curso de graduação, até a conclusão deste trabalho. Obrigada por confiar no meu potencial, sei que, não fosse sua contínua “cobrança”, não teria chegado até aqui.

Gilberto Abate e Andrea Pinto de Oliveira pela participação da banca examinadora de qualificação, pelas preciosas contribuições, pelas experiências compartilhadas e pelo aprendizado adquirido no decorrer do curso.

Daniel Lázaro Gallindo Borges e Gilberto Abate pelo aceite em participar da banca examinadora de defesa do mestrado. Pelas preciosas sugestões, contribuições para o enriquecimento do trabalho e valiosos ensinamentos.

Aos amigos e colegas de trabalho...

Do Grupo de Química Analítica Ambiental da UFPR, GQA: Aline, Sheisa, Rafael, Emerson, Silvia e Tiago pelo constante apoio, pelas gentis e preciosas sugestões na elaboração dos materiais escritos e nas apresentações orais na Qualificação e na Defesa do mestrado. À Morgana e Jéssica pela valiosa ajuda na condução das análises realizadas no ICP OES da UFPR. Ao técnico em química, Rogério Milani pelo apoio e amizade.

Do Instituto de Tecnologia do Paraná, TECPAR: Amanda, Mayara e Fernanda pelo suporte nas determinações espectrométricas, discussão dos resultados, apoio emocional, disposição em ouvir desabafos e pelos muitos momentos de descontração. Geraldo e Luís pela ajuda importantíssima na etapa de amostragem, assim como na identificação e localização dos fertilizantes. João e Tião pelo auxílio na lavagem dos materiais. Lúcio, Jucimara, Natalício,

Jaqueline Stoski, Valmir, Cyntia, Jaqueline, Fabiana, Valdir, Arlene pelo constante apoio. Hialotécnico Levi, pela construção de recipientes utilizados em alguns experimentos. Em especial à Silvia, a japa que foi peça fundamental em muitas etapas dessa jornada.

Às Instituições e órgãos de fomento...

Ao TECPAR pela oportunidade de desenvolvimento do presente projeto de pesquisa.

À UFPR pelo acolhimento.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

Ao Departamento de Química da UFPR pela oportunidade.

## RESUMO

A técnica CVG-ICP OES foi utilizada na determinação simultânea de As, Hg, Sb e Se em fertilizantes minerais. As concentrações do  $\text{NaBH}_4$  e do  $\text{HCl}$ , reagentes empregados na CVG, e a potência de RF foram os parâmetros avaliados, com a utilização de amostra real de fertilizante preparada em meio de água régia e digestão assistida por radiação micro-ondas. As condições de compromisso obtidas para análise foram: 1,0 % (m/m) de  $\text{NaBH}_4$ , 3,0 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{HCl}$  e 1,1 kW de potência da RF. O estudo dos principais parâmetros de mérito conferiu, para 100 mg de amostra, LOD nos valores de 0,5  $\mu\text{g g}^{-1}$  para As, 0,1  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Hg, 1  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Sb e 0,6  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Se. Como método alternativo de preparo de amostra, o uso do banho de ultrassom combinado com água régia apresentou resultados satisfatórios avaliados com o uso do material de referência certificado, NIST 695. Os resultados foram equivalentes aos obtidos com o método que faz uso do sistema de micro-ondas, de acordo com o teste  $t$ , em um nível de 95% de confiança, com precisão e exatidão adequadas. Foi utilizada, como técnica comparativa independente, o ICP-MS para avaliar os resultados obtidos por CVG-ICP OES. De acordo com o teste  $t$ , com 95% de confiança, os valores apresentados pelas duas técnicas foram equivalentes. Um segundo método analítico desenvolvido fez uso do ICP OES na determinação simultânea de Cd, Cr, Ni e Pb em fertilizantes minerais. O uso da água régia combinado com a extração assistida por ultrassom também apresentou resultados satisfatórios, avaliados com a utilização do material de referência NIST 695, de acordo com o teste  $t$ , em um nível de confiança de 95%, com precisão e exatidão adequadas. No estudo dos parâmetros de mérito, para 100 mg de fertilizante, os LOD obtidos foram 0,03  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Cd, 0,1  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Cr, 0,8  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Ni e 0,7  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Pb. Com apenas um procedimento de preparo de amostra para determinação de As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb e Se, os métodos foram aplicados em fertilizantes minerais comercializadas no estado do Paraná. Os resultados demonstram que esses insumos agrícolas podem contribuir no aporte de contaminantes inorgânicos no ambiente, uma vez que foram detectados um ou mais elementos em 100% das amostras, mesmo em níveis abaixo das concentrações máximas admitidas pela legislação brasileira.

**Palavras-chave:** fertilizante mineral, extração por ultrassom, contaminantes, CVG-ICP OES, ICP OES.

## ABSTRACT

The CVG-ICP OES technique was used to permit the simultaneous determination of As, Hg, Sb, and Se in mineral fertilizers. Experimental parameters evaluated were the concentrations of NaBH<sub>4</sub> and HCl, reagents used for CVG, and the RF power from ICP OES. For this study a real sample of fertilizer prepared in the presence of aqua regia and digestion assisted by microwave radiation was used. Compromise conditions used for analysis were: 1.0 % (m/m) NaBH<sub>4</sub>, 3.0 mol L<sup>-1</sup> HCl and 1.1 kW RF power. Figures of merit were based on digestion of 100 mg samples, providing LODs of: 0.5 µg g<sup>-1</sup> for As, 0.1 µg g<sup>-1</sup> for Hg, 1 µg g<sup>-1</sup> for Sb and 0.6 µg g<sup>-1</sup> for Se. As an alternative method of sample preparation, the use of an ultrasound bath based on aqua regia presented satisfactory results which were evaluated by use of NIST 695 standard reference material. Accuracy was equivalent to those obtained with the closed vessel microwave system, as evident from a *t*-test, at a confidence level of 95%. ICP-MS was used as an independent comparative technique to evaluate the results obtained by CVG-ICP OES. According to a *t*-test, results generated by the two techniques were equivalent at a confidence level of 95%. An additional analytical method was developed using ICP OES for simultaneous determination of Cd, Cr, Ni and Pb in mineral fertilizers. The use of aqua regia combined with ultrasound assisted extraction also presented satisfactory results, as evaluated by analysis of NIST 695 S. Based on 100 mg samples, LODs obtained were 0.03 µg g<sup>-1</sup> for Cd, 0.1 µg g<sup>-1</sup> for Cr, 0.8 µg g<sup>-1</sup> for Ni and 0.7 µg g<sup>-1</sup> for Pb. With only one sample preparation procedure for determination of As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb and Se, the methods were applied to mineral fertilizers available in the state of Paraná. These feedstocks can contribute to inorganic contamination of the environment, since one or more elements were detected in all samples, even at levels below the maximum concentrations allowed by Brazilian legislation.

**Keywords:** Mineral fertilizers, ultrasonic extraction, contaminants, CVG-ICP OES, ICP OES.



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - MECANISMO DE FORMAÇÃO DO HIDRETO .....	24
FIGURA 2 - GERADOR QUÍMICO DE VAPOR, SISTEMA DE FLUXO CONTÍNUO, MODELO VGA-77. ....	30
FIGURA 3 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO SISTEMA CVG EM FLUXO CONTÍNUO .....	31
FIGURA 4 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO $\text{NaBH}_4$ .....	37
FIGURA 5 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO $\text{HCl}$ .....	39
FIGURA 6 - INFLUÊNCIA DA POTÊNCIA DE RF .....	40
FIGURA 7 - CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA As, Hg, Sb E Se, OBTIDAS POR CVG- ICP OES EM SOLUÇÃO AQUOSA DE ÁGUA RÉGIA 10 % (v/v). ....	42
FIGURA 8 - AVALIAÇÃO, COM SRM 695, DOS MÉTODOS DE PREPARO DA AMOSTRA VIA DIGESTÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS E VIA EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM. ....	48
FIGURA 9 - MUNICÍPIOS ONDE AS AMOSTRAS DE FERTILIZANTES MINERAIS, UTILIZADAS NA APLICAÇÃO ANALÍTICA, FORAM COMERCIALIZADAS EM 2015. ....	50
FIGURA 10 - REPRESENTAÇÃO DOS TEORES DE AS NAS 54 AMOSTRAS DE FERTILIZANTES MINERAIS ANALISADAS. ....	52
FIGURA 11 - AVALIAÇÃO COM BASE NAS PORCENTAGENS DE RECUPERAÇÃO DOS QUATRO DIFERENTES MÉTODOS PROPOSTOS PARA PREPARO DA AMOSTRA. ....	55
FIGURA 12 - CURVAS ANALÍTICAS EM SOLUÇÃO AQUOSA EM ÁGUA RÉGIA 10 % (v/v) OBTIDAS POR ICP OES. ....	57
FIGURA 13 - REPRESENTAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS PRESENTES NAS AMOSTRAS DE FERTILIZANTES AVALIADAS.....	62

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1. LIMITES MÁXIMOS ADMITIDOS DOS ELEMENTOS CONTAMINANTES PARA FERTILIZANTES. ....	17
TABELA 2. LIMITES MÁXIMOS DOS ELEMENTOS CONTAMINANTES ADMITIDOS, EM $\mu\text{g g}^{-1}$ , NOS FERTILIZANTES MINERAIS POR PONTO PERCENTUAL DE $\text{P}_2\text{O}_5$ . ....	18
TABELA 3. PARÂMETROS INSTRUMENTAIS DO ICP OES, ICP-MS E DO SISTEMA DE CVG. ....	32
TABELA 4. PROGRAMA DE AQUECIMENTO DO SISTEMA DE MICRO-ONDAS SOB PRESSÃO. ....	33
TABELA 5. ESTUDO DE ADIÇÃO E RECUPERAÇÃO PARA DEFINIR O LOQ DO MÉTODO, $n=7$ . ....	43
TABELA 6. PARÂMETROS DE MÉRITO PARA O MÉTODO PROPOSTO. LOQ PARA MENOR CONCENTRAÇÃO QUANTIFICADA COM PRECISÃO E EXATIDÃO ACEITÁVEIS, $n=7$ . ....	44
TABELA 7. LIMITES DE DETECÇÃO OBTIDOS POR DIFERENTES TÉCNICAS PARA DETERMINAÇÃO DE As, Hg, Sb E Se EM FERTILIZANTES MINERAIS. ....	45
TABELA 8. RESULTADOS OBTIDOS, EM $\mu\text{g g}^{-1}$ , NA DETERMINAÇÃO DE As, Hg, Sb E Se NA AMOSTRA DE FERTILIZANTE MINERAL POR CVG-ICP OES E ICP-MS ( $n=3$ ). ....	47
TABELA 9. RESULTADOS DA ANÁLISE DO MATERIAL CERTIFICADO, SRM 695 ( $n=3$ ). ....	48
TABELA 10. RESULTADOS EM $\mu\text{g g}^{-1}$ OBTIDOS PARA 54 AMOSTRAS REAIS, $n=3$ . ....	51
TABELA 11. RESULTADOS OBTIDOS PARA OS QUATRO PROCEDIMENTOS DISTINTOS DE MINERALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS, $n=3$ . VALORES EM $\mu\text{g g}^{-1}$ ....	54
TABELA 12. TESTES DE ADIÇÃO E RECUPERAÇÃO PARA O LOQ DO MÉTODO, DEFINIDO COMO A MENOR CONCENTRAÇÃO QUANTIFICADA COM PRECISÃO E EXATIDÃO ACEITÁVEIS, $n=7$ . ....	58
TABELA 13. PARÂMETROS DE MÉRITO PARA LINEARIDADE, LOD (PARA $n = 7$ ) E LOQ (PARA $n=7$ ) PARA ANÁLISE DE FERTILIZANTES MINERAIS POR ICP OES. ....	59
TABELA 14. LIMITES DE DETECÇÃO EM $\mu\text{g g}^{-1}$ OBTIDOS POR DIFERENTES TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS PARA DETERMINAÇÃO DE Cd, Cr, Ni E Pb EM FERTILIZANTES MINERAIS. ....	60
TABELA 15. RESULTADOS, EM $\mu\text{g g}^{-1}$ , OBTIDOS PARA 55 AMOSTRAS REAIS, $n=2$ . ....	61

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADAPAR	Agência de Defesa Agropecuária do Paraná
AAS	Espectrometria de Absorção Atômica ( <i>Atomic Absorption Spectrometry</i> )
ANDA	Associação Nacional para Difusão de Adubos
CVG	Geração Química de Vapor ( <i>Chemical Vapor Generation</i> )
CVG-ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado com Geração Química de Vapor ( <i>Inductively coupled plasma optical emission spectrometry with chemical vapor generation</i> )
CVG-ET AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Geração Química de Vapor ( <i>Chemical Vapor Generation Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry</i> )
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPA	Agência de Proteção Ambiental ( <i>Environmental Protection Agency</i> )
ET AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica ( <i>Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry</i> )
F AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama ( <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i> )
ICP-MS	Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado ( <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> )
IN	Instrução Normativa
ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado ( <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> )
LOD	Limite de Detecção ( <i>Limit of Detection</i> )
LOQ	Limite de Quantificação ( <i>Limit of Quantification</i> )
MAPA	Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento
MIP OES	Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Induzido por Micro-Ondas ( <i>Microwave Induced Plasma Optical Emission Spectrometry</i> )
RF	Radiofrequência
RSD	Desvio Padrão Relativo ( <i>Relative Standard Deviation</i> )

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
1.1	FERTILIZANTES E O CENÁRIO NACIONAL .....	13
1.2	FERTILIZANTE MINERAL FOSFATADO.....	15
1.3	TOXICIDADE DE ELEMENTOS-TRAÇO NAS PLANTAS.....	20
1.4	ICP OES: ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA POR PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO .....	22
1.4.1	Sistemas de introdução de amostra no plasma .....	22
1.4.1.1	Características da CVG-ICP OES .....	23
1.5	ICP-MS: ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO.....	24
1.6	A ANÁLISE DE FERTILIZANTE MINERAL.....	25
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>28</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>29</b>
3.1	MATERIAIS E SOLUÇÕES .....	29
3.2	INSTRUMENTAÇÃO .....	30
3.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	33
3.3.1	Amostragem.....	33
3.3.2	Procedimentos de preparo das amostras para determinação de As, Hg, Sb e Se por CVG-ICP OES e ICP-MS.....	34
3.3.3	Condições de compromisso da técnica de CVG-ICP OES.....	34
3.3.4	Procedimentos de preparo das amostras para determinação de Cd, Cr, Ni e Pb por ICP OES.....	35
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>36</b>
4.1	DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE As, Hg, Sb e Se POR CVG-ICP OES APÓS DIGESTÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS .....	36
4.1.1	Estudo das condições de compromisso.....	36
4.1.1.1	Efeito da concentração do NaBH <sub>4</sub> .....	37
4.1.1.2	Efeito da concentração do HCl .....	38
4.1.1.3	Efeito da potência da radiofrequência .....	40
4.1.2	Parâmetros de mérito .....	41

4.1.3	Comparação das técnicas CVG-ICP OES e ICP-MS .....	46
4.1.4	Estudo do preparo de amostra com extração ácida assistida por ultrassom e avaliação da precisão e exatidão do método .....	47
4.1.5	Aplicação analítica.....	49
4.2	DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO, CROMO, NÍQUEL E CHUMBO .....	53
4.2.1	Avaliação dos procedimentos de preparo das amostras.....	53
4.2.2	Parâmetros de mérito .....	56
4.2.3	Aplicação analítica.....	60
5	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>65</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>67</b>

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 FERTILIZANTES E O CENÁRIO NACIONAL

A agricultura tem grande importância na sociedade contemporânea devido à sua capacidade de fornecer alimentos, fibras, madeira e energia. Segundo estimativas da Organização das Nações Unidas, em 2050 a população mundial chegará à marca de nove bilhões de habitantes. Para suprir a demanda por alimentos de uma população cada vez mais numerosa e exigente, é necessário garantir o aumento da produtividade agrícola, da eficiência, da lucratividade e igualmente na sustentabilidade no campo, fatores que exigem investimentos na produção de fertilizantes e otimização no uso desses e outros insumos agrícolas (FAO, 2016).

Os fertilizantes, comumente conhecidos como adubos, são fornecedores de um ou mais nutrientes necessários para o desenvolvimento das plantas e sua utilização tem se tornado essencial na produção de alimentos. Com a função de repor os elementos químicos retirados do solo em cada colheita, seu papel é primordial, visando atender à crescente demanda (DIAS e FERNANDES, 2006).

Os elementos químicos constituintes dos fertilizantes são divididos em macronutrientes (carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre) e micronutrientes (boro, cloro, cobre, ferro, manganês, molibdênio, zinco, sódio, silício e cobalto) (DIAS e FERNANDES, 2006). Desses elementos, o trio NPK (nitrogênio, fósforo e potássio) é considerado essencial, pois participa de processos vitais no desenvolvimento das plantas, sendo necessários em maiores quantidades. O nitrogênio é constituinte da clorofila, ácidos orgânicos e hormônios vegetais. A função do potássio é aumentar o teor de carboidratos, óleos, lipídeos e proteínas, além de favorecer a fixação do próprio nitrogênio e no armazenamento de açúcar e amido. Entre as particularidades do fósforo está o fato deste elemento participar de todos os processos metabólicos que utilizam energia, constituindo as moléculas de ATP, trifosfato de adenosina, nucleotídeo cuja função consiste no armazenamento de energia e ADP, difosfato de adenosina, produto da hidrólise do ATP na utilização da energia armazenada (AGÊNCIA EMBRAPA, 2017; LIU *et al.*, 2017). Assim, a

ausência destes nutrientes retarda e/ou inibe o desenvolvimento dos vegetais, acarretando consideráveis prejuízos na agricultura.

Ao descrever a fertilidade do solo brasileiro na carta considerada a certidão de nascimento do Brasil, em 1500, o escrivão português Pero Vaz De Caminha já registrava a grande vocação agrícola do país (REVISTA VEJA, 2016):

*"Em tal maneira é graciosa que, querendo-a aproveitar, dar-se-á nela tudo".*

Se hoje representamos uma expressiva fonte de alimentos, os méritos não são somente das terras cultiváveis e sim do conhecimento das práticas agrícolas para tornar o solo produtivo, como aplicações eficientes e apropriadas de corretivos e fertilizantes, bem como o uso de tecnologias das mais variadas.

O Brasil possui 72,2 milhões de hectares agricultáveis, é beneficiado com cerca de 12% de água doce do planeta, tem incidência favorável de sol, chuvas regulares, clima diversificado, tecnologia de ponta no campo, cenário ideal que caracteriza o agronegócio brasileiro como um setor moderno, eficiente, competitivo e atrativo (Portal do Agronegócio, 2016; IPNI, 2017). No entanto, o país tem um solo altamente intemperizado devido principalmente à sua localização geográfica. Solos de regiões tropicais se desenvolvem sob condições quentes e úmidas, favorecendo a presença de minerais em estágios mais avançados de intemperismo, contribuindo de forma natural para a baixa fertilidade. Dentre os aspectos adversos ligados à baixa fertilidade do solo brasileiro, destaca-se o elevado grau de acidez e, por consequência, altas concentrações de  $Al^{3+}$ , constituindo um fator limitante ao crescimento das plantas. Um estudo encomendado pela FAO em 2000 revela que 63% de toda a área de solos do Brasil são afetadas pelos consideráveis níveis tóxicos de  $Al^{3+}$  e que 25% dessa área apresentam solos com alta capacidade de fixar o fósforo não o disponibilizando para as plantas, ocasionando terras de baixa fertilidade (LOPES e GUILHERME, 2007). Neste contexto, com o objetivo de propiciar uma agricultura eficiente e sustentável, com aumento da produção agrícola sem expandir a área cultivada, o Brasil tem se tornado um grande consumidor de fertilizantes, ocupando a 4ª posição mundial, depois da China (1), Índia (2) e Estados Unidos (3). Segundo dados da Associação Nacional para Difusão de Adubos, ANDA,

em 2016 foram entregues ao consumidor final cerca de 31 milhões de toneladas de fertilizantes (ANDA, 2017).

O Ministério da Agricultura, por meio da Instrução Normativa IN nº53 de 2013, classifica os fertilizantes de acordo com a sua origem, modo de aplicação, categoria, entre outros. Em relação à sua origem, ele pode ser: mineral, onde a fonte de nutrientes provém de diferentes minérios, ou orgânico, constituído de esterco de animal ou resíduos de colheita. Quanto ao modo de aplicação pode ser: via solo, foliar, fertirrigação, hidroponia e via semente. E relacionado à categoria, o fertilizante pode ser: mineral, orgânico e organomineral (Ministério da Agricultura, IN nº 53/2013).

Os fertilizantes minerais são os grandes responsáveis pelas altas produtividades agrícolas, fornecendo os principais nutrientes necessários e essenciais às plantas. Entre esses nutrientes, o fósforo tem grande papel no desenvolvimento dos vegetais. O mérito desse elemento é devido às suas inúmeras funções biológicas, atuando na fotossíntese, no armazenamento e na transferência de energia, na divisão celular, além de melhorar a qualidade de muitas frutas, verduras e culturas graníferas (feijão, milho e soja) entre outros processos de desenvolvimento das plantas. Cerca de 90% da extração do fósforo é destinada a produção de fertilizantes. (LOPES, 1998; PANTANO *et al.*, 2016; GUPTA *et al.*, 2014).

## 1.2 FERTILIZANTE MINERAL FOSFATADO

As maiores fontes do fósforo são os depósitos minerais, como a fluorapatita e a hidroxiapatita, onde são retiradas as matérias-primas para a fabricação de fertilizantes fosfatados. Esses fertilizantes são obtidos por processos de flotação-separação que concentram o fosfato de rocha, seguidos do tratamento do concentrado com ácido sulfúrico ou ainda com ácido fosfórico (OLIVEIRA *et al.*, 2007; PANTANO *et al.*, 2016 ). Em grande parte desses insumos agrícolas, o fósforo se apresenta como fosfato de cálcio, sendo que no solo as raízes absorvem o nutriente como íon ortofosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Usualmente os concentrados fosfáticos são expressos em função do percentual de  $\text{P}_2\text{O}_5$  (GUPTA *et al.*, 2014).

Das reservas de rocha fosfática no mundo, aproximadamente 85% concentram-se em Marrocos, Jordânia, África do Sul, Estados Unidos e China. No Brasil, a exploração do fosfato acontece, principalmente, nas jazidas existentes nos estados de Minas Gerais, Goiás e São



Paulo (DNPM, 2015; PANTANO *et al.*, 2016). Apesar dos investimentos na indústria exploradora de rocha fosfática, com descobertas de novos depósitos e reavaliações de jazidas já existentes, o país ainda importa mais de 70% dos fertilizantes utilizados, dos quais mais de 50 % são de insumos fosfatados. Essa importação se deve, principalmente, pela baixa porcentagem de  $P_2O_5$  nas rochas nacionais, o que exige etapas adicionais antes do processamento químico, elevando o custo de produção (DNPM, 2015; ANDA, 2017).

A exploração mineral para fabricação dos fertilizantes fosfatados vem desde meados do século XIX e alguns estudos apontam para a escassez de matéria prima de boa qualidade, caracterizada pelo incremento na quantidade e diversidade de impurezas, como carbonatos, silicatos e contaminantes inorgânicos (PANTANO *et al.*, 2016; HARTLEY *et al.*, 2013). Nesse contexto, os fertilizantes minerais estão vulneráveis a presença de elementos contaminantes, que além de nutrientes essenciais trazem em sua composição contaminantes tais como As, Cd, Cr, Pb e Hg (AYDIN *et al.*, 2010; HARTLEY *et al.*, 2013; JIAO *et al.*, 2012). As concentrações destes contaminantes dependem da origem geológica e da localização geográfica deste tipo de rocha. Nesta lista também são mencionados Be e V (EL-SHEIKH *et al.*, 2013).

Em vários países ocidentais e igualmente na China, estima-se que 54% a 58% do cádmio encontrado no solo seja proveniente da aplicação de fertilizantes fosfatados (TIRADO e ALLSOP, 2012). Uma fonte direta de contaminação ambiental por Cd é através da utilização de fertilizantes fosfatados, sendo que a absorção do contaminante pelas plantas é maior em solos ácidos (ALBERTINI *et al.*, 2007).

Mesmo se apresentando como potencial fonte de contaminação ambiental, ainda não há evidências conclusivas dos efeitos adversos à saúde humana decorrentes da utilização de fertilizantes fosfatados, segundo a Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico e do Comitê Científico para Problemas do Meio Ambiente (IFA, 2016). No entanto há comprovações de que o uso intensivo de fertilizantes apresenta significativa contribuição no acúmulo de elementos químicos contaminantes no solo, como por exemplo, Cd e Cr, os quais podem ser transferidos para as plantas (AZZI *et al.*, 2017).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. EPA) estabelece os contaminantes inorgânicos, tais como As, Cd, Cr, Hg, Pb, Sb e Se, como poluentes de controle prioritário (U.S. EPA, 2014). Dentre esses contaminantes, existe uma estreita relação entre

essencialidade e toxicidade do Se a ser considerada, ou seja, em nível traço o elemento desenvolve papel essencial no ciclo de vida. Os demais elementos, mesmo em níveis traço, possuem elevada toxicidade para a saúde humana e aos ecossistemas aquáticos devido à sua onipresença, persistência e biodisponibilidade no ambiente (JIANG *et al.*, 2017).

Com o intuito de preservar a qualidade do solo e do ambiente, assim como garantir a segurança alimentar, os esforços para controlar contaminações por As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb e Se são realizadas por meio de normas e legislações que visam minimizar os impactos causados pelas atividades agrícolas.

No Brasil, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, MAPA, é o órgão responsável pela fiscalização e promulgação de decretos a fim de garantir qualidade ao produto final, desde a produção de fertilizantes até o alimento na mesa do consumidor. Atualmente os contaminantes contemplados pela legislação vigente em fertilizantes e aditivos de solo são As, Cd, Cr, Pb, Ni, Se e Hg (BORGES *et al.*, 2015; LIMA *et al.*, 2015; LIMA *et al.*, 2016; SOUZA *et al.*, 2014). Por meio da Resolução Normativa nº 27, de 05 de junho de 2006, o MAPA estabelece os limites referentes às concentrações máximas admitidas para os contaminantes em fertilizantes minerais, orgânicos e corretivos de acidez, entre outros insumos agrícolas. Os limites máximos estão descritos na Tabela 1 (MARCHI *et al.*, 2009; Ministério da Agricultura, IN nº 27/2006).

TABELA 1. LIMITES MÁXIMOS ADMITIDOS DOS ELEMENTOS CONTAMINANTES PARA FERTILIZANTES.

Elemento	Valor máximo admitido na massa total de fertilizantes, em $\mu\text{g g}^{-1}$		
	Grupo A	Grupo B	Grupo C
As	10	-	20
Cd	20	20	3
Cr	200	-	200
Hg	0,20	-	1
Ni	-	-	70
Pb	100	1000	150
Se	-	-	80

FONTE: Ministério da Agricultura, IN nº 27/2006.

LEGENDA: Grupo A- fertilizantes minerais com nitrogênio, potássio, macronutrientes secundários, para os que têm até 5% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  e para os demais não especificados; Grupo B- corretivos de acidez, alcalinidade, sodicidade, silicatos e carbonatos de cálcio e magnésio e escória silicatada; Grupo C- fertilizantes orgânicos.

A American Association of Plant Food Control, AAPFCO, em parceria com a Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos, U.S. EPA, realizou estudos de avaliação de risco para a saúde humana e meio ambiente em relação aos elementos com potencial toxicidade, presentes nos fertilizantes. O limite máximo admitido é referente à concentração do elemento por ponto percentual de  $P_2O_5$  contido no fertilizante (AAPFCO, 2017). Essa regra é adotada no Brasil, para os fertilizantes minerais fosfatados, com teores de  $P_2O_5$  acima de 5%. Os limites definidos pela AAPFCO e pela legislação brasileira estão apresentados na Tabela 2. A AAPFCO ainda contempla outros elementos como cobalto, molibdênio e zinco.

Para obter a máxima concentração tolerada de cada elemento no fertilizante, multiplica-se o percentual de  $P_2O_5$  presente em sua composição pelos valores descritos na Tabela 2 (IN nº 27/2006).

TABELA 2. LIMITES MÁXIMOS DOS ELEMENTOS CONTAMINANTES ADMITIDOS, EM  $\mu g\ g^{-1}$ , NOS FERTILIZANTES MINERAIS POR PONTO PERCENTUAL DE  $P_2O_5$ .

Elemento contaminante	Brasil: Valor máximo admitido, em $\mu g\ g^{-1}$ , por % de $P_2O_5$	AAPFCO: Valor máximo admitido, em $\mu g\ g^{-1}$ , por % de $P_2O_5$
As	2,0	13
Cd	4,0	10
Cr	40,0	*
Hg	0,05	1
Ni	*	250
Pb	20,0	61
Se	*	26

FONTE: IN nº 27/2006; AAPFCO, 2017.

NOTA: \* Não informado.

Avaliando-se os dados apresentados na Tabela 2, o Cr possui o limite mais elevado, definido pela legislação brasileira, mas não é contemplado nos estudos da AAPFCO. Seguido do Cr, o Pb apresenta limites elevados, sendo que a quantidade máxima admitida de Pb em fosfatados é de seis a dez vezes maior em relação a quantidade estipulada para o arsênio. Isso se deve a fatores característicos do elemento. Normalmente o chumbo se apresenta na forma de  $Pb^{2+}$ , sendo facilmente precipitado nas formas de carbonato, hidróxido e principalmente na forma de fosfato, além de formar complexos com a matéria orgânica presente. Portanto a mobilidade do Pb é drasticamente reduzida na presença de fósforo, o que explica um limite

máximo permitido relativamente alto. Alguns trabalhos sugerem o uso de fertilizantes fosfatados na remediação do Pb, no entanto, por apresentar afinidade pelo fosfato, altas concentrações de Pb no solo podem aumentar a mobilidade de outros contaminantes inorgânicos como As e Sb (GUPTA *et al.*, 2014).

A presença de fertilizantes fosfatados no solo causa algumas perturbações no meio e caracteriza um dos fatores responsáveis pela mobilidade dos contaminantes inorgânicos, influenciando diretamente na disponibilidade dos elementos tóxicos. Além disso, outros fatores que também podem afetar a disponibilidade desses contaminantes são: composição do solo, concentração do elemento e especiação, condições redox do solo e pH, precipitação e permeabilidade. A carga positiva do solo devido à presença de Fe ou óxidos de Al pode controlar a retenção de As, especialmente como arsenato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ). Estudos apontam que a adsorção de As(V) no solo depende do pH e da presença de alguns ânions como  $\text{HPO}_4^{2-}$ . A redução de arsenato a arsenito pode ocorrer com a alteração de pH ou com a aplicação de fertilizantes fosfatados, pois o fósforo compete por sítios de adsorção específicos do solo e acaba aumentando a solubilidade e mobilidade do As (GUPTA *et al.*, 2014; CAMPOS, 2002). Portanto quanto maior for a mobilidade de As, maior será sua absorção pelas plantas.

Jiao e colaboradores (2012) fizeram um levantamento de trabalhos publicados na literatura que avaliaram os impactos ambientais ocasionados pela contaminação do solo, não só por As, mas também por Cd e Pb associados a aplicações de fertilizantes fosfatados, provenientes de rochas fosfatadas, a longo prazo. Segundo os autores, a matéria prima utilizada em todos os países apresenta baixas concentrações desses contaminantes, não sendo um fator de impacto significativo. A limitação da disponibilidade das rochas fosfatadas é o que de fato torna-se preocupante além do processo industrial, pelo qual são obtidos tais fertilizantes.

A qualidade do fertilizante, assim como a sua correta utilização, pode minimizar a acumulação de elementos traço potencialmente tóxicos no solo e nas águas. Para garantir que as concentrações de contaminantes inorgânicos em fertilizantes fosfatados permaneçam baixas, o controle de qualidade deve ser acompanhado de fiscalização no processo de fabricação desse essencial insumo agrícola que garante a produção de alimentos com o menor impacto ambiental possível.

### 1.3 TOXICIDADE DE ELEMENTOS-TRAÇO NAS PLANTAS

Alguns elementos, como As, Al, B, Be, Cd, Co, Cr(VI), Cu, Mo, Ni, Se(IV) e Ti, mesmo em concentrações em nível traço, podem ser potencialmente tóxicos para o desenvolvimento das plantas e organismos vivos. Porém, muitos desses elementos apresentam papel substancial. A distinção entre essencialidade e toxicidade depende do estado de oxidação do elemento e principalmente da quantidade absorvida. A absorção de determinados elementos pelas plantas depende da biodisponibilidade e da espécie do vegetal (MOHAMED *et al.*, 2003).

Entre os elementos químicos que são essenciais e que também podem ser tóxicos em concentrações mais elevadas, estão o Ni e o Se. O níquel participa de funções importantes no desenvolvimento das plantas auxiliando no metabolismo do nitrogênio, caracterizando-se como um micronutriente em concentrações baixas (limite de  $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$  nas folhas). A sua toxicidade está relacionada às concentrações elevadas que desencadeiam uma série de problemas nos vegetais. Nessas condições, o Ni afeta o processo de fotossíntese, inibindo o transporte de elétrons nas plantas, resultando em um crescimento reduzido, deformação e na falta de clorofila, que acarreta em clorose, causando por vezes a morte do vegetal (KAMRAN *et al.*, 2016; DALIR *et al.*, 2017). Já a estreita relação entre toxicidade e essencialidade do Se inorgânico, além da concentração, quando pequenas doses são recomendadas na dieta, envolve também o estado de oxidação. Estudos com várias espécies vegetais relatam a toxicidade do selenito, Se(IV), em nível traço (BONDRIN *et al.*, 2012; LONGCHAMP *et al.*, 2015; RAMOS *et al.*, 2011). No estudo conduzido por LONGCHAMP e colaboradores (2015) foi observado que plantas tratadas com Se(IV) tiveram o desenvolvimento de todos os tecidos afetado, bem como redução da quantidade e melhoria da qualidade de grãos, da biomassa forrageira seca e da área foliar. Há também uma competição do Se(IV) pelo P no processo de absorção, afetando o teor de P nas plantas (BONDRIN *et al.*, 2012). Em concentrações elevadas, Se(IV) e Se(VI) reduzem as concentrações de micronutrientes em algumas espécies vegetais, como a alfafa (RAMOS *et al.*, 2011).

O Cd e o Pb são elementos altamente tóxicos e podem causar mutações em organismos vivos mesmo em concentrações a nível de traço. Absorvidos do solo pelas plantas se acumulam nos tecidos dos vegetais os quais são transferidos para a cadeia alimentar. Entre os

efeitos de toxicidade nas plantas, destaca-se a redução do crescimento, clorose e alteração da nutrição mineral (WANG *et al.*, 2017; SHARMA e DUBEY, 2005).

Todas as formas químicas (orgânicas e inorgânicas) do As são tóxicas para as plantas. O arsenato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) é facilmente absorvido pelos vegetais devido a suas semelhanças com o fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Uma competição por sítios de ligação indica que o As pode substituir o P em biomoléculas como o ATP, com impactos negativos no crescimento e metabolismo vegetal (PUNSHON *et al.*, 2016).

Os efeitos da toxicidade do Cr para as plantas são descritos em vários trabalhos, como por exemplo, redução da acumulação de Fe em repolho (PANDEY e SHARMA, 2003), desequilíbrio de nutrientes em couve-flor (CHATTERJEE e CHATTERJEE, 2000), atrasos na germinação de sementes, redução da fotossíntese e biomassa, clorose, necrose e eventualmente, morte nas culturas (DAVIES *et al.*, 2002; LUKINA *et al.*, 2016; MALLICK *et al.*, 2010; PANDA e CHOUDHURY, 2005).

Os elementos químicos potencialmente tóxicos adicionados ao solo por meio de atividades antrópicas como aplicação de fertilizantes e corretivos agrícolas, quando absorvidos pelas plantas, comprometem a segurança alimentar humana visto que participam da cadeia alimentar estando presentes nos níveis tróficos, além de comprometer a qualidade do vegetal ao interferir no equilíbrio nutricional das plantas.

Neste contexto, é de grande importância a análise do material incorporado ao solo para um efetivo controle de qualidade dos fertilizantes, principalmente os de origem mineral, para minimizar a magnificação trófica. Esse monitoramento só é possível com o emprego de técnicas analíticas viáveis para quantificação dos contaminantes inorgânicos nos níveis exigidos pelas legislações vigentes.

Uma vez que são vários os elementos contaminantes legislados, as técnicas de ICP OES e ICP-MS são bastante atrativas, principalmente pela capacidade de determinação multielementar e detecção desejável aos níveis exigidos por órgãos regulamentadores nos fertilizantes minerais. Quando os limites máximos permitidos se encontram em nível traço, o ICP-MS e a CVG-ICP OES são os mais indicados para a análise.

Com base nas vantagens da técnica de ICP OES, ICP-MS e nas vantagens do uso da CVG como alternativa para introdução de amostra no plasma, o desenvolvimento do presente estudo visa investigar a possibilidade de analisar fertilizantes minerais com determinação

simultânea de As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb e Se por CVG-ICP OES, ICP OES e ICP-MS, técnicas analíticas instrumentais consolidadas.

#### 1.4 ICP OES: ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA POR PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO

A espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado, ICP OES, é uma técnica analítica baseada nos espectros de emissão dos elementos. O equipamento possui uma vasta aplicação analítica, sendo frequentemente utilizado em laboratórios de análises de rotina. É constituído basicamente de um plasma de Ar, de um sistema óptico e de um detector.

O plasma é um gás ionizado que contém átomos, íons e elétrons. É formado e mantido em uma tocha de quartzo através da energia produzida por um gerador de radiofrequência (RF) que induz um campo eletromagnético. O campo é produzido aplicando uma potência de RF (geralmente de 700 a 1500 W) a uma bobina tesla gerando uma faísca responsável pela liberação dos primeiros elétrons. A ação do campo eletromagnético permite a aceleração dos elétrons que colidem com átomos neutros do gás, entrando em um processo de efeito cascata até atingir o equilíbrio dinâmico criando o meio ionizado do plasma (DOS SANTOS, 2007; HOLLER *et al.*, 2009; TAYLOR, 2001).

No plasma, os íons e átomos do elemento presente na amostra são excitados e ao retornarem aos seus estados menos energéticos devolvem a energia na forma de emissão de radiação eletromagnética. Esta radiação passa através de uma fenda e incide em um sistema óptico (monocromador ou policromador), que dispersa a radiação em linhas, e as de interesse são enviadas para a fotomultiplicadora ou para um detector do estado sólido CCD. Os comprimentos de onda são característicos de cada elemento e a intensidade da linha do espectro de emissão é proporcional à concentração do elemento em análise (DOS SANTOS, 2007; HOLLER *et al.*, 2009).

##### 1.4.1 Sistemas de introdução de amostra no plasma

A introdução de amostras líquidas no plasma é conduzida por meio de aerossol formado por um nebulizador. Em análises de rotina, o nebulizador pneumático concêntrico

Meinhard® conectado a uma câmara ciclônica é amplamente utilizado, por ser um dispositivo de simples operação e conveniente em diversas aplicações analíticas (GINÉ, 1998; DOS SANTOS, 2007; TAKASE *et al.*, 2002).

Amostras gasosas são introduzidas no plasma pelo transporte das espécies voláteis por um fluxo de argônio. Por meio de uma reação da amostra em meio ácido com um agente redutor, usualmente o  $\text{NaBH}_4$ , é possível a transformação da espécie de interesse em um composto volátil e seu posterior transporte na forma de vapor para a fonte de atomização. Essa técnica é definida como geração química de vapor (CVG, chemical generation vapor) e pode ser aplicada na determinação de As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn, Te, os quais são formadores de hidretos, e Hg (POHL, 2004; TAKASE *et al.*, 2002). Com relação à instrumentação, nos sistemas de CVG, as reações de formação das espécies voláteis podem ser conduzidas por um sistema em fluxo contínuo, sistema em batelada ou de injeção em fluxo, sendo as espécies químicas separadas da matriz através de um separador gás/líquido (GINÉ, 1998).

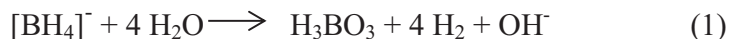
#### 1.4.1.1 Características da CVG-ICP OES

A CVG acoplada ao ICP OES apresenta entre as principais vantagens: a separação prévia de parte dos elementos presentes na matriz que acontece antes da amostra chegar ao plasma, a alta eficiência de transporte de espécies voláteis, implicando no aumento da detectabilidade, resultando na obtenção de melhores LOD, possibilidade de estudos de especiação e determinação simultânea dos elementos (TAKASE *et al.*, 2002; MATUSIEWICZ e KOPRAS, 2003; POHL, 2004).

Porém, a técnica apresenta algumas limitações relacionadas à cinética de geração do vapor, no caso de soluções viscosas e densas; aos estados de oxidação dos elementos de interesse, por isso a etapa de pré-redução é importante; as concentrações do redutor e do ácido e a ocorrência de interferências por concomitantes que podem inibir a eficiência de geração das espécies voláteis (POHL, 2004; STURGEON e MESTER, 2002).

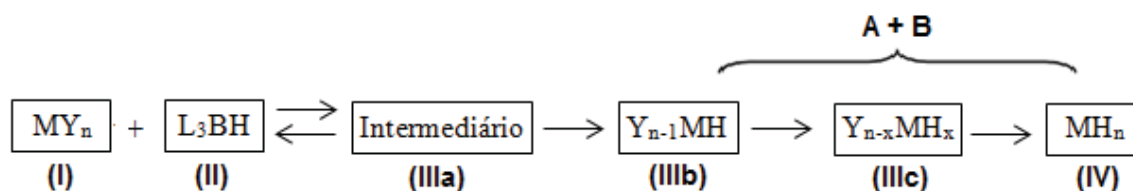
O mecanismo de formação do hidreto é atribuído a vários processos que se iniciam com a decomposição do reagente redutor em meio aquoso, normalmente o  $\text{NaBH}_4$ , ocasionada pela hidrólise catalisada em meio ácido, resultando na reação (1) (D'Ulivo *et al.*, 2011).





Simultaneamente a esse processo tem-se a reação de transferência de hidrogênio do agente redutor ao substrato de interesse para posterior formação das espécies voláteis e por fim a reação da espécie redutora com outros componentes presentes na matriz formando subprodutos que podem interagir com os processos iniciais. De forma geral, o mecanismo está representado na Figura 1.

FIGURA 1 - MECANISMO DE FORMAÇÃO DO HIDRETO



FONTE: Adaptado de D'ULIVO *et al.* (2005)

O analito (M) encontra-se na forma de um substrato, ligado a uma espécie decorrente da matriz ( $\text{Y} = \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{Cl}$ , etc.) (I). Em (II) temos a espécie resultante da hidrólise do  $\text{NaBH}_4$  ( $\text{L} = \text{H}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{Cl}$ , etc.). Na sequência há formação de intermediários em (IIIa, IIIb e IIIc). Em IIIb há um átomo de hidrogênio substituindo um grupo ligante. O intermediário IIIb sofre reações A e B, que dão origem ao intermediário analito-hidreto IIIc. Assim, tem-se a formação de intermediários até que todos os analitos sejam substituídos por átomos de hidrogênio, tendo como resultado final a formação do hidreto correspondente (IV) (D'Ulivo *et al.*, 2005; D'Ulivo *et al.*, 2011).

### 1.5 ICP-MS: ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO

A espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado, ICP-MS, é uma das técnicas mais importantes para análises elementares, e vem ganhando destaque desde o início dos anos 1980. Apresenta como características a capacidade multielementar, considerável

frequência analítica, ampla faixa linear ( $\text{ng L}^{-1}$  a  $\text{mg L}^{-1}$ ) associada à sua alta detectabilidade e seletividade (CADORE *et al.*, 2008; HOLLER *et al.*, 2009).

A técnica baseia-se na separação de íons com base na razão massa/carga. Os íons gerados no plasma de argônio passam por uma interface e então são direcionados para o analisador de massas. A interface é composta por dois cones metálicos, cone de amostragem e o “skimmer”, com pequenos orifícios no centro que possibilitam a passagem dos íons para o interior do equipamento. Outra função dos cones, em alguns equipamentos, como o da Varian 820-MS, utilizado nesse trabalho, é a inserção de gases colisionais ou reacionais, como o  $\text{H}_2$  e/ou He, para remoção de possíveis interferências isobáricas, sendo conhecida como interface de reação e colisão (*Collision Reaction Interface* – (CRI). Outra característica desse equipamento é a saída do “skimmer” e a entrada do espectrômetro de massa configuradas em um ângulo de  $90^\circ$ . Os íons que atravessam o “skimmer” são transferidos para a entrada do espectrômetro por um campo eletrostático parabólico gerado por uma lente iônica circular e somente os íons carregados positivamente conseguem realizar a trajetória de  $90^\circ$ . No analisador de massas através de ação de campos eletromagnéticos, somente o íon com a razão  $m/z$  selecionada é direcionado para o detector onde será realizada a quantificação (THOMAS, 2004).

## 1.6 A ANÁLISE DE FERTILIZANTE MINERAL

Considerando a relevância do uso dos fertilizantes minerais no suprimento das necessidades nutricionais das plantas, o conhecimento dos níveis de nutrientes e contaminantes inorgânicos é de extrema importância.

Em muitas técnicas espectrométricas de análise utilizadas para esse fim é requerido que a amostra esteja na forma líquida, necessitando o fertilizante mineral passar por uma etapa de preparo de amostra. Diferentes procedimentos têm sido reportados na literatura, como os métodos EPA3051 e EPA3050-B, que fazem uso de digestão ácida assistida por micro-ondas (KANE e HALL, 2006; BORGES *et al.*, 2011) e é o procedimento recomendado pelo MAPA para fertilizantes (Ministério da Agricultura, IN nº24/2007). O emprego do banho de ultrassom combinado com ácidos diluídos (LIMA *et al.*, 2015; LIMA *et al.*, 2016) e uso do bloco digestor, também empregando ácidos diluídos (SOUZA *et al.*, 2014; MACHADO *et al.*,

2016), e misturas ácidas, como  $\text{HNO}_3$  com HF e HCl (BORGES *et al.*, 2011),  $\text{HNO}_3$  com HF (NACHMAN *et al.*, 2008) e  $\text{HNO}_3$  com HCl (HARTLEY *et al.*, 2013) tem demonstrado resultados satisfatórios para análise de fertilizantes minerais.

Lima e colaboradores (2015 e 2016) apresentaram metodologias que fazem uso da extração assistida por ultrassom utilizando ácidos diluídos. Na determinação de Hg (2015), os autores fizeram uso do HCl 30% (v/v) para extração do elemento contaminante. O procedimento de preparo da amostra foi avaliado, sendo suficientes 5 minutos de sonicação, possibilitando a quantificação do Hg pelas técnicas de espectrometria de absorção atômica (AAS) e espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES), ambas com os devidos aparatos para tornar possível a geração de átomos livres de Hg à temperatura ambiente. De acordo com os autores, a metodologia proposta apresentou resultados aceitáveis e adequados no quesito precisão e exatidão do método.

Na determinação de Cd, Cu, Cr, Mn, Pb e Zn por MIP OES, Lima e colaboradores (2016), avaliaram a extração dos analitos com  $\text{HNO}_3$  50% (v/v) e HCl 50% (v/v), associada à temperatura e tempo de sonicação. Foram obtidos resultados aceitáveis, em relação ao estudo de precisão e exatidão do método, após tratamento das amostras com HCl 50% (v/v), durante 10 minutos de sonicação a  $85^\circ\text{C}$ , para os elementos avaliados, com exceção do Cd. Foi aplicado o teste estatístico, “teste *t Student*” com 95% de confiança, para comparação dos resultados obtidos no método proposto com os obtidos com o método oficial. O teste estatístico mostrou confiabilidade na determinação de Cr, Cu, Mn e Zn, porém não foi aplicado para Cd devido a valores não aceitáveis de recuperação do analito e para Pb, o teste apontou que há diferença significativa entre os valores. Dessa forma, o método proposto por Lima e colaboradores (2016) não é adequado para a determinação de Cd e Pb em fertilizantes minerais.

Ainda na perspectiva da utilização de ácidos diluídos, Souza e colaboradores (2014) apresentaram um estudo avaliando concentrações e misturas de  $\text{HNO}_3$  65%, HCl 37% e  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% para extração de Al, As, Ca, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, P, Pb, V e Zn em fertilizantes minerais com determinação por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Fazendo-se uso de ferramentas quimiométricas, melhores respostas foram obtidas com a utilização da mistura de  $\text{HNO}_3$  2 mol  $\text{L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  3,0 % (v/v) seguidos de 2 h em bloco digestor a  $180^\circ\text{C}$ . Parâmetros de méritos principais, como o LOQ, LOD, precisão

e exatidão foram definidos e o método foi aplicado em 21 amostras reais de fertilizantes comercializados no estado de Sergipe. Arsênio, Cd e Pb foram determinados mas ficaram abaixo do LOQ do método e as concentrações não foram informadas pelos autores. Uma vez que os valores obtidos para o LOQ são menores que os limites estabelecidos pela legislação, pode-se afirmar que o método é adequado para monitoramento dos nutrientes e contaminantes inorgânicos em fertilizantes.

Machado e colaboradores (2016) apresentaram um protocolo analítico para determinação de As em fertilizantes minerais por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos em fluxo contínuo (CF-HG-AAS). Utilizando uma mistura de  $\text{HNO}_3$  ( $7 \text{ mol L}^{-1}$ ) com  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (m/m) e empregando bloco digestor por 4 horas no preparo da amostra, obtiveram resultados aceitáveis, em relação à precisão e exatidão do método, com valores de LOD e LOQ menores que  $1 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ .

Embora os procedimentos descritos forneçam resultados confiáveis e adequados sob o ponto de vista analítico, não contemplam a determinação simultânea de todos os contaminantes inorgânicos previstos na legislação brasileira, As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb e Se, para fertilizantes minerais. Nesse contexto, este trabalho visa suprir esta lacuna com utilização de procedimentos simplificados no preparo de amostra, seja no contexto dos princípios da química verde, otimização do tempo de análise ou viabilidade econômica, além de atender às exigências de órgãos regulamentadores. Outro aspecto importante no desenvolvimento de metodologias analíticas confiáveis é a questão de garantir a segurança alimentar e ambiental, ao oferecer condições para o efetivo controle de qualidade dos fertilizantes comercializados.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo principal do presente trabalho consistiu no desenvolvimento dos métodos analíticos para a determinação dos contaminantes inorgânicos As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb e Se, em níveis traço, em fertilizantes minerais, utilizando as técnicas analíticas CVG-ICP OES, ICP OES e/ou ICP-MS. Para tanto, algumas etapas foram estabelecidas, conforme descrito a seguir.

- Avaliar a possibilidade de determinação simultânea dos elementos formadores de hidretos e de Hg por CVG-ICP OES;
- Definir, por meio de estudos de otimização dos parâmetros experimentais do sistema CVG, como concentração do agente redutor e concentração da solução ácida, assim como estudo da potência de RF, as condições ótimas para determinação simultânea de As, Hg, Sb e Se;
- Investigar procedimentos adequados de preparo da amostra avaliando o efeito do banho de ultrassom e do forno de micro-ondas para a determinação de As, Hg, Sb e Se por CVG-ICP OES e também o efeito da solução ácida extratora para determinação de Cd, Cr, Ni e Pb por ICP OES;
- Comparar os resultados obtidos por CVG-ICP OES com outra técnica analítica instrumental, o ICP-MS;
- Comparar estatisticamente os resultados obtidos empregando análise do material de referência certificado do NIST;
- Avaliar e determinar alguns parâmetros de mérito para confiabilidade do método;
- Aplicar o método analítico desenvolvido em amostras reais comercializadas no estado do Paraná.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS E SOLUÇÕES

No preparo de todas as soluções utilizou-se água desionizada com resistividade de 18 M $\Omega$  cm obtida em sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA).

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico: HNO<sub>3</sub> 65% Suprapur® Merck (n° 1.00441.1000, Darmstadt, Alemanha), HCl 30% Suprapur® Merck (n° 1.00318.0250), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% Merck (n° 1.07210.1000), água régia (preparado pela mistura de HCl + HNO<sub>3</sub> 3:1 no dia de uso). Diferentes concentrações de boroidreto de sódio foram preparadas a partir da dissolução do sal NaBH<sub>4</sub> Merck (n° K23557471 717) estabilizadas em 0,4% (m/v) de NaOH Merck (n° B142898).

Foram utilizadas soluções padrão (estoque) de As(V) (UltraScientific, Kingstown, EUA), Cd (UltraScientific), Cr (UltraScientific), Hg(II) (UltraScientific), Ni (UltraScientific), Pb (UltraScientific), Sb(III) (AccuStandard, New Haven, EUA) e Se(IV) (AccuStandard) contendo 1000  $\mu\text{g mL}^{-1}$  de cada elemento. Como padrão interno para o ICP-MS foi utilizado o padrão contendo 1000  $\mu\text{g mL}^{-1}$  de In (AccuStandard).

Os elementos As, Sb e Se também foram quantificados por ICP-MS, havendo necessidade de filtração das amostras. Nestes procedimentos foram utilizadas membranas de acetato de celulose de 0,45  $\mu\text{m}$  de porosidade, Millex® Millipore.

Para o procedimento de preparo de amostras foi utilizado um triturador, modelo TA02 (Skymssen), peneira granulométrica de aço inox 35 mesh (425  $\mu\text{m}$ ) e gral com pistilo de porcelana.

Foi utilizado, para estudos dos principais parâmetros de mérito, o material de referência certificado SRM 695 (Trace Elements in Multi-Nutrient Fertilizer) do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST, Gaithersburg, EUA). Em relação às condições de compromisso estabelecidas para a técnica CVG-ICP OES, foi utilizada uma amostra real proveniente da ANDA, previamente analisada, decorrente do estudo de programa de comparação interlaboratorial.

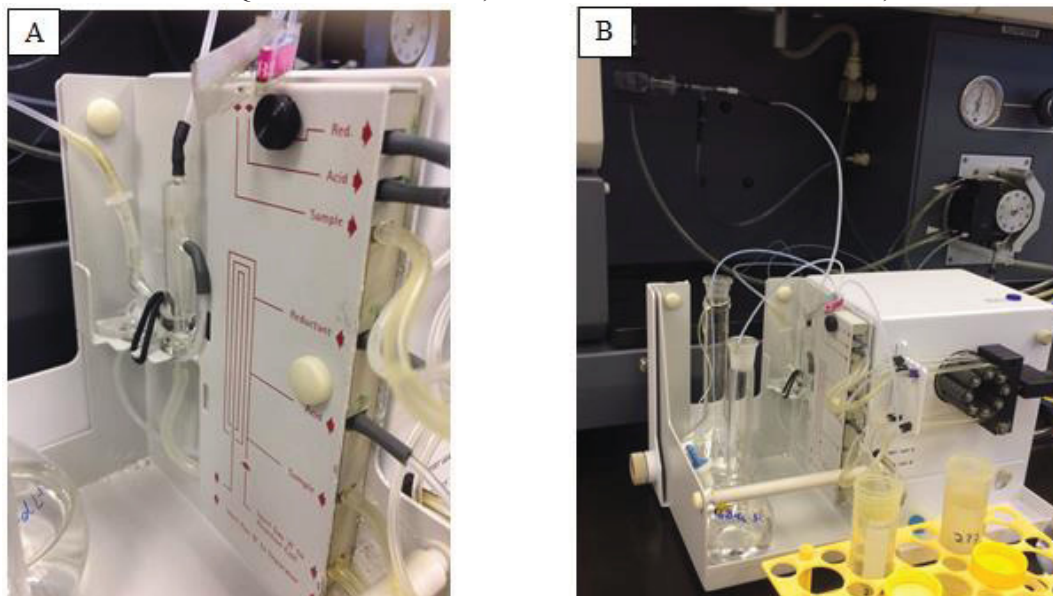
Na aplicação analítica, foram utilizadas 55 amostras reais de fertilizantes comercializadas nos municípios do estado do Paraná, coletadas pela ADAPAR, Agência de

Defesa Agropecuária do Paraná, órgão responsável pela fiscalização de produtos agropecuários no estado. Destas amostras selecionadas, 92% traz em sua composição teores variados de N:P:K + micronutrientes, sendo que as concentrações de fósforo variaram de 10 a 20% (m/m).

### 3.2 INSTRUMENTAÇÃO

Os espectrômetros utilizados para a determinação dos contaminantes inorgânicos em fertilizantes minerais foram o ICP OES modelo Vista-Pró simultâneo com vista axial Varian (Mulgrave, Austrália) e o ICP-MS modelo 820-MS Varian (Mulgrave, Austrália). Para a determinação de As, Hg, Sb e Se, foi utilizado um sistema de fluxo contínuo de geração química de vapor modelo VGA-77, Agilent, acoplado ao ICP OES, apresentado na Figura 2. Esses equipamentos analíticos compõem o parque instrumental do Instituto de Tecnologia do Paraná, TECPAR, onde foram realizadas as análises.

FIGURA 2 - GERADOR QUÍMICO DE VAPOR, SISTEMA DE FLUXO CONTÍNUO, MODELO VGA-77.



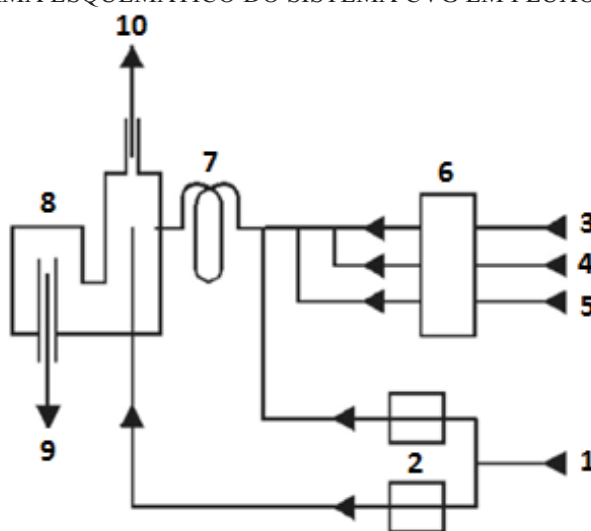
FONTE: A autora (2015)

LEGENDA: A) Vistas do separador de fases e das entradas do agente redutor, do ácido e da amostra.  
B) Conexão do equipamento ao ICP OES.

O sistema CVG em fluxo contínuo, sendo o diagrama esquemático representado na Figura 3, é composto por três entradas independentes de  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{HCl}$  e da amostra,

representadas na ilustração pelos números 3, 4 e 5 respectivamente. Essas soluções são levadas para a bobina de reação, onde acontecem as etapas de hidrólise do  $\text{NaBH}_4$  e formação do hidreto dos elementos químicos correspondentes. Juntamente com as espécies de interesse, o gás de arraste transporta para o sistema separador gás/líquido, representado pelo número 8, os produtos da reação, como  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  e água. Os compostos voláteis são carregados para o plasma onde são quantificados e os demais produtos são descartados através do dreno.

FIGURA 3 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO SISTEMA CVG EM FLUXO CONTÍNUO



FONTE: Adaptado de DOS SANTOS (2007).  
 LEGENDA: 1) Entrada do gás de arraste (argônio);  
 2) Controlador da vazão;  
 3) Entrada do  $\text{NaBH}_4$ ;  
 4) Entrada do  $\text{HCl}$ ;  
 5) Entrada da amostra e soluções padrão de calibração;  
 6) Bomba peristáltica (50 rpm);  
 7) Bobina de reação (tubo capilar de polietileno com 100 cm de comprimento e 1,8 mm de diâmetro interno);  
 8) Separador de fases;  
 9) Dreno;  
 10) Saída das espécies químicas voláteis para o ICP OES.

Para determinação espectrométrica, as condições instrumentais do ICP OES, ICP-MS e do sistema de CVG estão apresentadas na Tabela 3, bem como as linhas analíticas definidas para cada elemento investigado e as condições das reações na CVG. Foi utilizado gás argônio com 99,996 % de pureza (White Martins/Praxair, São Paulo).



TABELA 3. PARÂMETROS INSTRUMENTAIS DO ICP OES, ICP-MS E DO SISTEMA DE CVG.

PARÂMETROS	ICP OES	CVG-ICP OES	ICP-MS
Radiofrequência, RF (MHz)	40	40	27,12
Potência da RF (kW)	1,2	1,1	1,4
Vazão do gás do plasma (L min <sup>-1</sup> )	15,0	15,0	18,0
Vazão do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	1,5	1,5	1,8
Vazão do gás de arraste (mL min <sup>-1</sup> )	-----	120	-----
Pressão do nebulizador (kPa)	180	-----	-----
Vazão do gás no nebulizador (L min <sup>-1</sup> )	-----	-----	0,95
Tempo de estabilização (segundos)	15	25	20
Número de replicatas	4	4	8
Tocha	1,8 mm I.D. tubo injetor de alumina	Quartzo com vista axial	Quartzo com vista axial
Concentração do NaBH <sub>4</sub>	-----	1,0 % (m/v) em 0,4%, m/v, NaOH	-----
Concentração do HCl (mol L <sup>-1</sup> )	-----	3	-----
Vazão da amostra (mL min <sup>-1</sup> )	-----	8	-----
Vazão do NaBH <sub>4</sub> e do HCl (mL min <sup>-1</sup> )	-----	1	-----
Linhas analíticas / Isótopos analíticos (ICP-MS)	Cd (II): 214,439 nm, Cr (II): 267,716 nm, Ni (II): 231,604 nm, Pb (II): 220,253nm	As (I): 193,696 nm, Hg (I): 253,652 nm, Sb (I): 206,834 nm, Se (I): 196,026 nm	<sup>75</sup> As, <sup>121</sup> Sb e <sup>78</sup> Se
Gás de colisão (CRI)	-----	-----	H <sub>2</sub> ( <sup>78</sup> Se)
Padrão interno (ICP-MS)	-----	-----	<sup>115</sup> In

FONTE: A autora (2015)

NOTA: (I) Linha atômica; (II) Linha iônica

Para o preparo das amostras utilizou-se balança analítica M2P (Sartorius, Gottingen, Alemanha), banho de ultrassom modelo USC 1800A (Unique, Brasil) com frequência ultrassônica de 40 kHz. Também foi utilizado um forno de micro-ondas modelo Start D (Milestone, Itália), com as condições instrumentais apresentadas na Tabela 4. O programa de aquecimento para o presente estudo foi definido com base no método EPA 3051A, recomendado pela IN n°24/2007. Este método descreve o preparo de amostras de sedimentos,

lodos, solos e óleos utilizando digestão ácida assistida por radiação de micro-ondas para posterior quantificação de vários elementos químicos, inclusive as espécies contaminantes relacionadas neste estudo, por diferentes técnicas espectrométricas.

TABELA 4. PROGRAMA DE AQUECIMENTO DO SISTEMA DE MICRO-ONDAS SOB PRESSÃO.

	Método do presente estudo	Método EPA 3051A
Potência (W)	1000	600 a 1200
Tempo de rampa (min.)	5,5	5,5 ± 0,25
Temperatura (°C)	200	175 ± 5
Tempo de permanência na temperatura (min.)	10	4,5 a 10
Tempo de ventilação (min.)	30	Não informado

FONTE: A autora (2015)

### 3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.3.1 Amostragem

Os fertilizantes minerais coletados pela ADAPAR chegam ao laboratório com granulometria variável, ou seja, da forma como são distribuídos ao consumidor final. Todo o material recebido foi submetido ao processo de moagem em triturador para diminuição do tamanho de partícula e homogeneização adequada, sendo posteriormente peneirado. Os fragmentos que não passaram pela peneira, de 35 mesh de abertura, foram macerados com auxílio de um pistilo de porcelana e re-peneirados. Esse procedimento foi executado até que toda a amostra passasse pelos orifícios da peneira obtendo-se um pó fino. Uma vez que foi utilizada uma fração muito pequena do material, conforme planejado inicialmente, fez-se necessário um processo de quarteamento. Após este processo as amostras foram acondicionadas em frascos de polietileno e armazenadas a temperatura ambiente.

### 3.3.2 Procedimentos de preparo das amostras para determinação de As, Hg, Sb e Se por CVG-ICP OES e ICP-MS

Dois métodos de preparo de amostra foram empregados e avaliados: método (1) baseado na digestão assistida por radiação micro-ondas e (2) fundamentado na extração por banho ultrassônico. Em ambos os métodos foi utilizada uma massa de aproximadamente 100 mg de fertilizante, pesada diretamente nos vasos de politetrafluoretileno (PTFE), Teflon®, próprios para micro-ondas no método 1 e em tubos de polipropileno tipo falcon com capacidade para volume de 50 mL no método 2. Adicionou-se 5,0 mL de água régia preparada no dia do ensaio, a mistura foi deixada em repouso por 30 minutos para reação inicial.

Os parâmetros instrumentais do processo de digestão assistida por micro-ondas estão descritos na Tabela 4. O extrato foi transferido para balões volumétricos de 50 mL. Para a extração assistida por ultrassom, os tubos foram abertos para liberação dos gases provenientes da reação inicial, após 30 min de repouso, sendo novamente fechados e submetidos à sonicação por 15 minutos. Em ambos os métodos, completou-se o volume da solução para 50 mL com água desionizada.

A curva de calibração multielementar, incluindo a prova em branco, foi preparada com padrões aquosos em 0,90 mol L<sup>-1</sup> HCl e 0,35 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>. As faixas de concentração das soluções de calibração foram: 2,00 a 20,0 µg L<sup>-1</sup> para As(III), Sb(III) e Se(IV) e 0,20 a 2,00 µg L<sup>-1</sup> para Hg(II).

### 3.3.3 Condições de compromisso da técnica de CVG-ICP OES

Muitos parâmetros analíticos podem ser avaliados com o propósito de se obter as melhores respostas para cada elemento químico. Neste trabalho, as variáveis experimentais que podem influenciar na CVG, como a concentração do agente redutor NaBH<sub>4</sub> e concentração do HCl, foram otimizadas, de forma univariada, assim como também foi avaliada a potência de RF. As soluções de NaBH<sub>4</sub> foram preparadas em 0,4% (m/v) de NaOH no dia das análises nas seguintes concentrações: 0,3; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0% (m/v). A faixa de concentração do HCl foi avaliada na faixa de 0,0 a 6,0 mol L<sup>-1</sup>, assim as soluções foram preparadas variando em uma unidade de concentração, totalizando seis soluções ácidas. A

potência de RF foi modificada diretamente no equipamento e avaliada na faixa de 0,8 a 1,5 kW, variando em 0,1 unidade. As variáveis foram estudadas com a utilização de amostra real preparada conforme método 1 descrito no item 3.3.2.

### 3.3.4 Procedimentos de preparo das amostras para determinação de Cd, Cr, Ni e Pb por ICP OES

Para determinação Cd, Cr, Ni e Pb por ICP OES, é necessário uma eficiente extração dos elementos da matriz, de forma que estejam em solução. À vista disso, foram avaliados quatro diferentes métodos de preparo de amostra, sendo dois métodos utilizando radiação micro-ondas e outros dois utilizando banho de ultrassom. Nesta etapa de avaliação do preparo de amostra foi utilizado o material de referência certificado SRM 695.

Os procedimentos (1) e (2) consistiram na digestão assistida por micro-ondas. Assim, aproximadamente 100 mg do fertilizante foi pesado diretamente nos vasos de Teflon® e em seguida adicionados (1) 5,0 mL de água régia e (2) 5,0 mL de  $\text{HNO}_3$  14 mol  $\text{L}^{-1}$  e 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 %. Nos dois procedimentos a mistura foi deixada em repouso por 30 min para a ocorrência da reação inicial. Após passar pelo processo de digestão, descrito na Tabela 4, os extratos foram transferidos para balões volumétricos de 50,0 mL e avolumados com água desionizada.

Já os procedimentos (3) e (4) fizeram uso da extração assistida por ultrassom. Nesses procedimentos, cerca de 100 mg do fertilizante foi pesado diretamente em tubos tipo falcon e adicionou-se (3) 5,0 mL de água régia, (4) 5,0 mL de  $\text{HNO}_3$  14 mol  $\text{L}^{-1}$  e 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 %. A mistura foi deixada em repouso por 30 min. Nos dois procedimentos os tubos foram abertos para liberação de gases e, subsequentemente, fechados e submetidos ao banho ultrassônico por 15 min, sendo posteriormente o volume completado com água desionizada para 50,0 mL.

A curva de calibração multielementar, incluindo a prova em branco, foi preparada com as concentrações de Cd, Cr, Ni e Pb na faixa de 0,10 a 2,00 mg  $\text{L}^{-1}$  em 0,90 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl e 0,35 mol  $\text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  para os procedimentos (1) e (3) e em  $\text{HNO}_3$  0,14 mol  $\text{L}^{-1}$  para os procedimentos 2 e 4.

Avaliado o melhor método de preparo de amostra, 55 amostras de fertilizantes minerais, comercializados no Estado do Paraná, foram utilizadas para aplicação analítica.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE As, Hg, Sb e Se POR CVG-ICP OES APÓS DIGESTÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

#### 4.1.1 Estudo das condições de compromisso

Para o êxito na determinação simultânea de analitos por CVG-ICP OES, procedimentos adequados que estabeleçam um compromisso com todos os elementos determinados envolvem etapas como dissolução da amostra sólida, pré-redução ao estado de oxidação adequado, formação das espécies voláteis, transporte para o interior do plasma, atomização e ionização. Dessas etapas, as condições de reações químicas necessárias para uma eficiente formação das espécies voláteis são as mais importantes (GROTTI *et al.*, 2005). Essas reações consistem no uso de um agente redutor, normalmente utilizado o  $\text{NaBH}_4$  estabilizado em uma solução alcalina, e um ácido, geralmente o  $\text{HCl}$ .

Assim, a concentração do redutor e a concentração do ácido foram avaliadas, uma vez que podem ser decisivas para a determinação simultânea dos elementos de interesse.

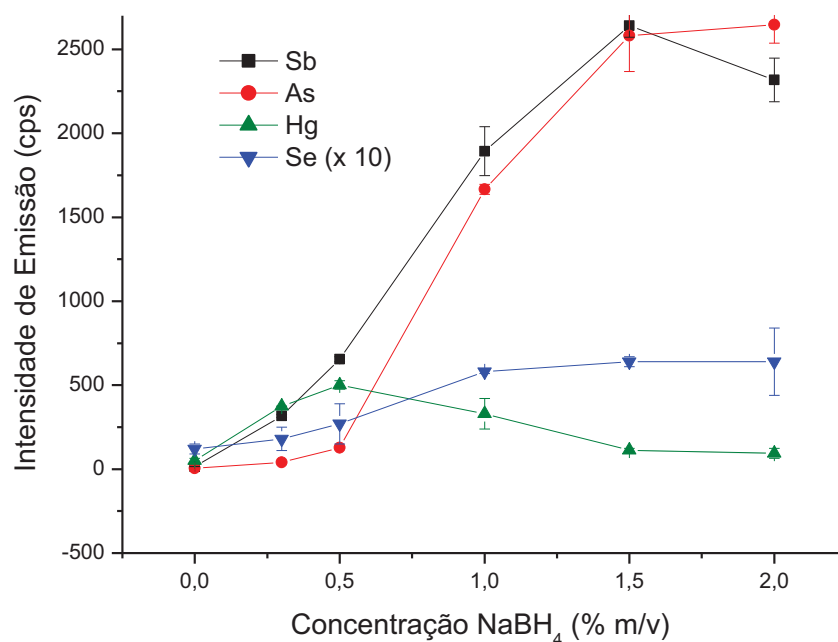
Entre as condições instrumentais do ICP OES que influenciam uma análise química, a vazão do gás de nebulização, vazão do gás auxiliar, pressão do nebulizador e potência de radiofrequência (RF) podem ser otimizadas. Neste trabalho, foram adotadas as condições instrumentais de rotina do laboratório, descritas na Tabela 3 e somente foi estudada a potência de RF.

O estudo das condições de compromisso foi conduzido com a utilização de uma amostra de fertilizante mineral digerida em sistema micro-ondas, conforme procedimento descrito no item 3.3.2, método (1). A amostra utilizada é proveniente de um programa interlaboratorial, no qual 11 laboratórios participaram na avaliação de As e Hg, possibilitando assim o conhecimento prévio das concentrações desses elementos. Utilizando as condições de rotina do laboratório, foram quantificadas essas e outras espécies químicas de interesse na amostra pré-selecionada para a continuidade dos estudos.

#### 4.1.1.1 Efeito da concentração do NaBH<sub>4</sub>

O efeito da concentração do NaBH<sub>4</sub> foi estudado na faixa de 0,0 a 2,0 % (m/v), sendo a primeira concentração, 0,3%, a segunda 0,5% e as demais variando de 0,5%. Nessa primeira etapa foram mantidas constantes a concentração de HCl, 6,0 mol L<sup>-1</sup> e potência de RF, 1,2 kW, condições usuais de rotina do laboratório. Os resultados são apresentados na Figura 4. A máxima intensidade do sinal, em contagens por segundo (cps), foi avaliada para cada elemento, sendo que os sinais para o selênio foram multiplicados por 10 em todos os casos para uma melhor visualização gráfica. As concentrações, em µg L<sup>-1</sup>, dos elementos contaminantes foram obtidas utilizando as condições usuais de rotina do laboratório.

FIGURA 4 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO NaBH<sub>4</sub>



NOTA: Intensidades de emissão para 64,4 µg L<sup>-1</sup> de As; 0,88 µg L<sup>-1</sup> de Hg; 137,0 µg L<sup>-1</sup> de Sb e 2,4 µg L<sup>-1</sup> de Se. Condições experimentais: HCl, 6,0 mol L<sup>-1</sup> e Potência de RF, 1,2 kW. As barras representam o desvio padrão (n=3) para 95% de confiança.

Como apresentado na Figura 4, é possível verificar que não há aumento significativo do sinal do As e Se na faixa de concentração de 0,0 a 0,5% (m/v) de NaBH<sub>4</sub>. Embora um incremento do sinal analítico para o Hg e Sb na concentração de 0,3% do redutor seja observado, em concentrações menores que 0,5% de NaBH<sub>4</sub>, não há um ganho considerável do

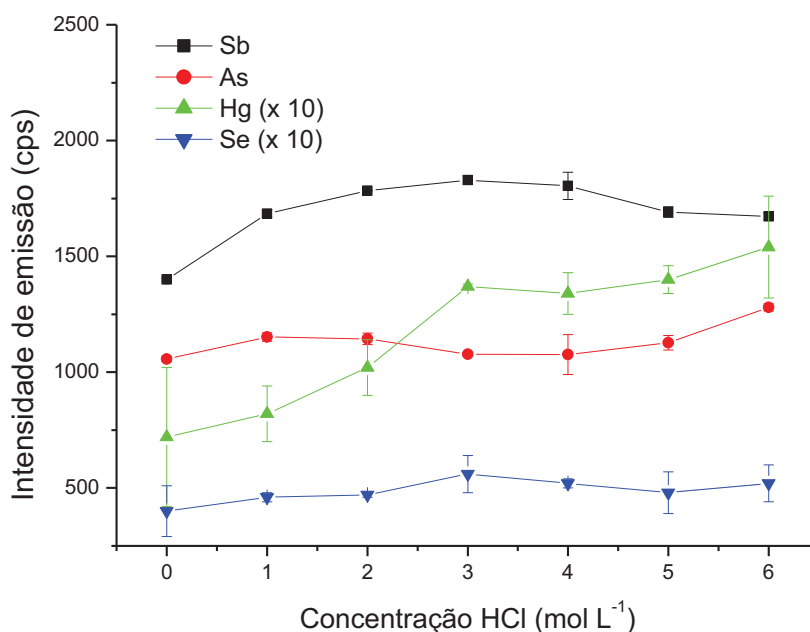
sinal analítico na determinação simultânea dos elementos de interesse. Essa observação pode ser consequência de quantidades reduzidas de  $\text{BH}_4^-$  disponíveis para a reação de formação das espécies voláteis dos elementos correspondentes. Para uma efetiva reação na CVG deve-se ter um excesso de  $\text{BH}_4^-$ , o que é observado no ganho do sinal analítico para concentrações acima ou de 1,0 % de  $\text{NaBH}_4$ .

Apesar do uso do  $\text{NaBH}_4$  nas concentrações 1,5 e 2,0% (m/v) resultar em maiores intensidades para As, Sb e Se, a reação produz excesso de  $\text{H}_2$ , o que gera grande perturbação no separador de fases do sistema CVG, ocasionando instabilidade do plasma e como consequência a sua extinção. O excesso de hidrogênio pode influenciar o transporte do vapor de mercúrio gerado e o aumento da turbulência do meio podem também justificar a diminuição do sinal para Hg em concentrações do redutor superiores a 1,0% (m/v). Além disso, esse fenômeno é observado apenas para o Hg, visto que o sinal obtido é resultante da redução do elemento a  $\text{Hg}^0$ , enquanto que para os demais analitos a intensidade de emissão é correspondente aos hidretos formados na CVG como  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{SeH}_2$ ,  $\text{SbH}_3$ . Uma estabilidade do sinal é observada para o Se a partir da concentração de 1,0% (m/v), bem como um aumento do sinal para As e Sb. Desta forma, a concentração de 1,0 % de  $\text{NaBH}_4$  foi definida como a mais adequada, sendo utilizada nos experimentos subsequentes.

#### 4.1.1.2 Efeito da concentração do HCl

A Figura 5 apresenta o efeito da variação da concentração do HCl (entre 0 a 6,0 mol  $\text{L}^{-1}$ ), com potência de RF mantida constante a 1,2 kW e  $\text{NaBH}_4$  1,0% (m/v) na geração de  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{SeH}_2$ ,  $\text{SbH}_3$  e de Hg. Nesta figura as intensidades de emissão para o selênio e para o mercúrio foram multiplicadas por 10 em todos os casos para uma melhor visualização.

FIGURA 5 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO HCl



NOTA: Intensidade de emissão para 64,4  $\mu\text{g L}^{-1}$  de As; 0,88  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Hg; 137,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Sb e 2,4  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Se. Condições experimentais:  $\text{NaBH}_4$  1,0% (m/v) em  $\text{NaOH}$  0,4% (m/v) e potência de RF de 1,2 kW. As barras representam o desvio padrão ( $n=3$ ) para 95% de confiança.

O gráfico apresentado na Figura 5 mostra um incremento proporcional do sinal analítico apenas para o Hg, ou seja, intensidades de emissão mais elevadas para esse elemento foram obtidas em maiores concentrações de HCl. No entanto, esse resultado é acompanhado de um aumento na estimativa do desvio padrão, resultando em perda de repetitividade. Essa dispersão dos resultados pode ser ocasionada pelo excesso de hidrogênio formado no sistema separador gás/líquido, perfil observado também para os demais elementos investigados.

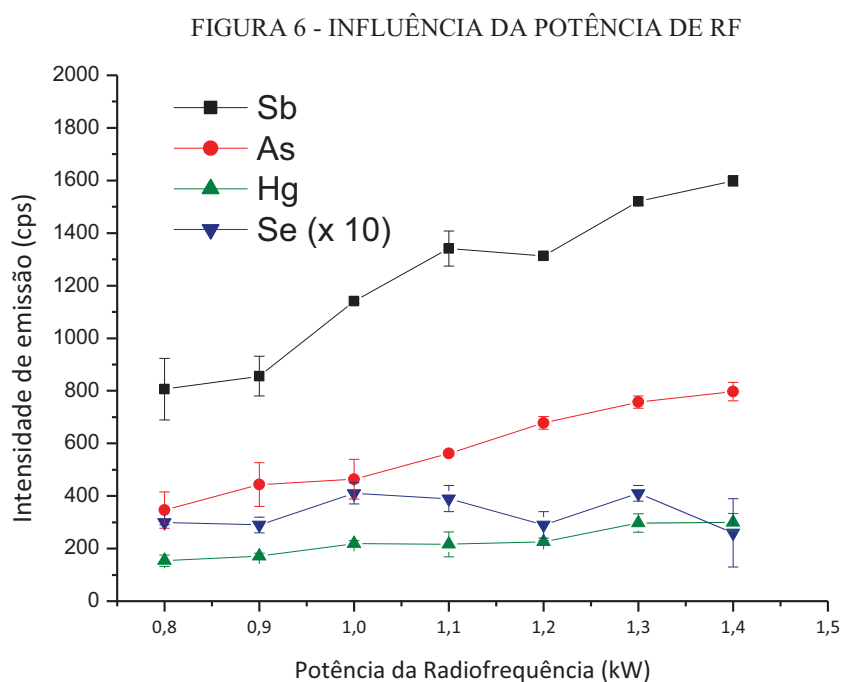
O ácido participa como catalisador na decomposição do  $\text{NaBH}_4$  e, como pode ser observado na Figura 5, na concentração mínima de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de HCl foi possível obter sinais analíticos expressivos na determinação simultânea dos elementos de interesse. No entanto, em 3,0 mol L<sup>-1</sup> de HCl foi obtida precisão adequada, além de propiciar melhores sinais analíticos, exceto para o As.

Devido a esses fatores, na exigência de resposta analítica para os elementos contaminantes investigados, a concentração de 3,0 mol L<sup>-1</sup> do HCl foi escolhida como condição de compromisso.



#### 4.1.1.3 Efeito da potência da radiofrequência

Fixadas as concentrações de  $\text{NaBH}_4$  em 1,0 % (m/v) e  $\text{HCl}$  em  $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ , a potência de RF foi avaliada na faixa de 0,8 a 1,5 kW. A Figura 6 apresenta o impacto da potência de RF na determinação simultânea de As, Hg, Sb e Se.



NOTA: Intensidades de emissão para  $64,4 \mu\text{g L}^{-1}$  de As;  $0,88 \mu\text{g L}^{-1}$  de Hg;  $137,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Sb e  $2,4 \mu\text{g L}^{-1}$  de Se. Condições experimentais:  $\text{NaBH}_4$  1,0% m/v (em  $\text{NaOH}$  0,4% m/v) e  $\text{HCl}$   $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ . As barras representam o desvio padrão ( $n=3$ ) para 95% de confiança.

As respostas analíticas para As e Sb mostraram-se favoráveis e proporcionais à elevação da potência de RF a partir de 0,9 kW. Entretanto pouca variação foi observada para Hg e Se.

Quando aplicadas potências RF acima de 1,0 kW o plasma se torna mais energético, a população dos átomos e/ou íons excitados aumenta, elevando a quantidade de emissão de radiação. Embora seja desejável a utilização de potências de RF mais elevadas, estas acabam desestabilizando o equilíbrio necessário para a formação do plasma, ocasionando por vezes sua extinção, além de provocar oscilação do sinal, como foi observado para o Se no presente estudo, para RF de 1,4 kW.

Levando em conta todos estes aspectos, a potência de 1,1 kW foi selecionada, uma vez que proporcionou bons resultados para todos os contaminantes de interesse, sem causar instabilidade considerável no sistema. O uso de potências mais baixas também representa uma forma de garantir maior tempo de vida útil do gerador de RF.

A amostra selecionada para o estudo das condições de compromisso produziu dados adequados e confiáveis. No entanto, no decorrer das etapas de otimização do método, foi observado a formação de um resíduo escuro no separador de fases do sistema de CVG, o qual permanecia no sistema e ocasionava a diminuição e a perda da resposta analítica para o selênio. Esse fato pode ser explicado pelas altas concentrações de cobre e manganês presentes na amostra, 3,5% e 4,6%, respectivamente. Alguns trabalhos citados por Kumar e Riyazuddin (2010) relatam que os íons de metais de transição originam precipitados insolúveis na reação com  $\text{NaBH}_4$  durante a formação das espécies voláteis. Estes precipitados podem sorver o analito ou formar um coprecipitado inibindo o sinal analítico. Essa suposição é corroborada pelo fato de que metais de transição são bons catalisadores de reações de hidrogenação (WELZ e MELCHER, 1984). Assim, o resíduo escuro pode ser Mn e/ou Cu, gerado pela redução desses elementos no meio reacional.

#### 4.1.2 Parâmetros de mérito

Sob condições otimizadas, ou seja,  $\text{NaBH}_4$  1,0 % (m/v),  $\text{HCl}$  3,0 mol  $\text{L}^{-1}$  e RF 1,1 kW, foram definidas as linhas analíticas para cada elemento investigado e os principais parâmetros de mérito foram estabelecidas.

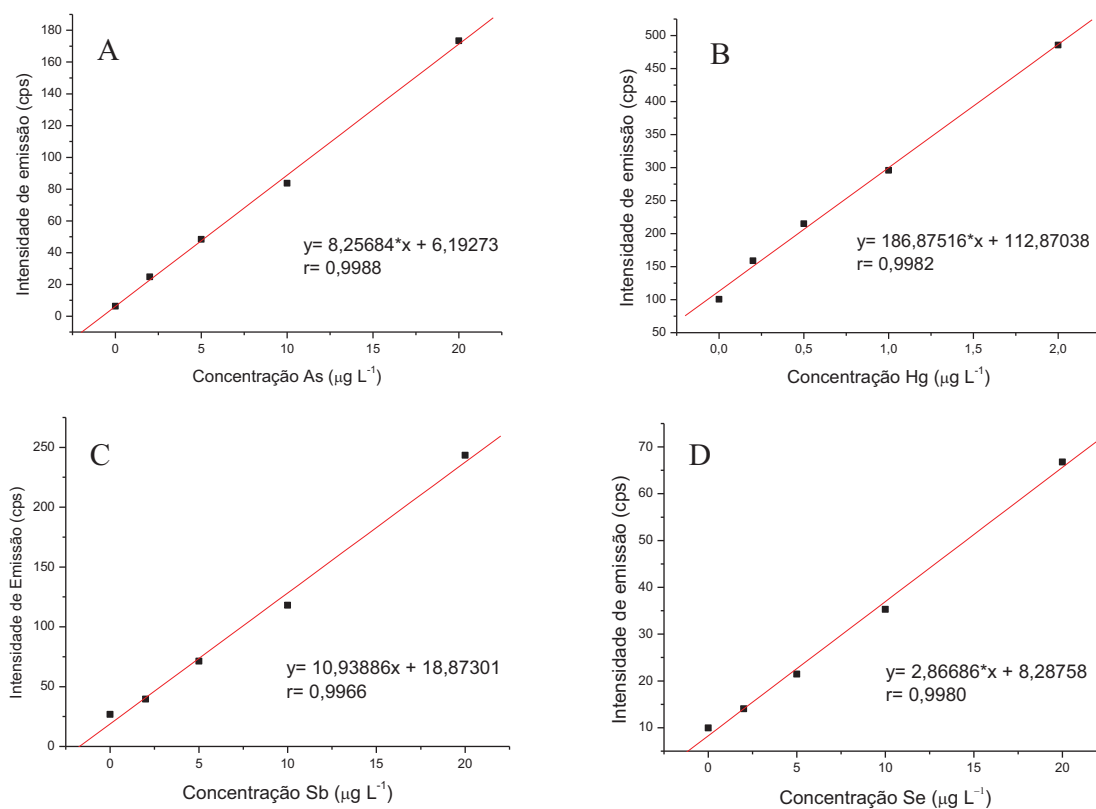
Para a definição dos comprimentos de onda, foram selecionadas duas linhas analíticas de cada elemento de interesse, considerando a sensibilidade e as possíveis interferências espectrais. Interferências espectrais acontecem quando, na linha espectral do elemento avaliado, ocorre sobreposição parcial ou total de linhas de emissão provenientes de outros elementos químicos presentes na amostra ocasionando erros analíticos. Na CVG, esse tipo de interferência não é tão pronunciado, pois uma das vantagens da técnica consiste na separação prévia da matriz, ou seja, a presença de prováveis interferentes é minimizada. Com o auxílio do “software” do equipamento, que indica a sensibilidade das linhas analíticas e as espécies inorgânicas que podem influenciar na análise, dois comprimentos de onda para cada elemento foram selecionados e avaliados. Assim, as linhas analíticas definidas para o estudo foram: As: 193,696 nm; Hg: 253,652 nm; Sb: 206,834 nm e Se: 196,026 nm.

Os principais parâmetros de mérito foram estabelecidos com base nos guias de validação do INMETRO, 2016 e EURACHEM, 2014.

A linearidade foi avaliada com base na construção das curvas de calibração, as quais são apresentadas na Figura 7. Através da relação entre resposta medida, nesse caso as intensidades de emissão, e a concentração do analito, foi possível obter a expressão matemática que relaciona as duas variáveis e o coeficiente de correlação calculado foi utilizado para indicar se a reta pode ser considerada adequada como modelo matemático.

As curvas de calibração foram preparadas em água régia 10% (v/v), incluindo a prova em branco, a partir de diluições sucessivas de uma solução padrão contendo os analitos As, Sb e Se na faixa de 2,00 a 20,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  e Hg na faixa de 0,20 a 2,00  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Os coeficientes de correlação lineares obtidos foram superiores a 0,99 para todos os elementos analisados, atendendo assim, os critérios de linearidade (INMETRO, 2016; EURACHEM, 2014).

FIGURA 7 - CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA As, Hg, Sb E Se, OBTIDAS POR CVG-ICP OES EM SOLUÇÃO AQUOSA DE ÁGUA RÉGIA 10 % (v/v).



FONTE: A autora (2016)

LEGENDA: A) As: 193,696 nm; B) Hg: 253,652 nm; C) Sb: 206,834 nm; D) Se: 196,026 nm

Ao analisar a curva de calibração obtida para o Hg, apresentada na Figura 7B, é possível observar que o branco analítico apresentou uma intensidade de emissão de aproximadamente 100 cps, ocasionando um intercepto muito distante do zero, sendo que para os demais elementos avaliados, a intensidade foi de 10 vezes menor. Quando a concentração do analito está próxima do LOD, há um aumento significativo da radiação de fundo devido à influência do ruído do equipamento, o que pode ser causada pela instabilidade do sinal de nível muito próximo ao sinal do branco analítico.

O LOD foi calculado através da razão de 3,3 vezes a estimativa do desvio padrão de 7 medidas da prova em branco pelo coeficiente angular da equação da reta das respectivas curvas de calibração. Considerando a massa da amostra de 100 mg e um volume final de 50 mL, o LOD apresentou valores de 0,1 a 1  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

Para o cálculo do LOQ do método, fez-se estudo de adição e recuperação dos analitos em uma amostra de fertilizante previamente analisada e constatada teores de As, Hg, Sb e Se abaixo do LOD. À amostra, foram adicionados teores mínimos dos elementos avaliados, tendo como base o padrão de calibração de menor concentração. Os níveis de concentração adicionados e os resultados obtidos encontram-se na Tabela 5. O LOQ é considerado o menor valor determinado com precisão e exatidão aceitável de sete replicatas (INMETRO, 2016; EURACHEM, 2014). A exatidão foi avaliada em termos de porcentagem de recuperação e a precisão apresentada na forma de desvios padrão relativos.

TABELA 5. ESTUDO DE ADIÇÃO E RECUPERAÇÃO PARA DEFINIR O LOQ DO MÉTODO, n=7.

<b>Analitos</b>	<b>As</b>	<b>Hg</b>	<b>Sb</b>	<b>Se</b>
Determinado, $\mu\text{g g}^{-1}$	< 2,0	< 0,2	< 2,0	< 2,0
Adicionado, $\mu\text{g g}^{-1}$	2,0	0,20	2,0	2,0
Amostra fortificada, $\mu\text{g g}^{-1}$	$2,1 \pm 0,1$	$0,18 \pm 0,01$	$1,9 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,2$
RSD, %	5	6	5	9
Recuperação, %	105	90	95	115

FONTE: A autora (2016)

NOTA: A amostra selecionada para esse estudo não apresentou concentrações dos elementos avaliados acima do LOD do método.

Como podem ser observados na Tabela 5, os valores obtidos de recuperação ficaram entre 90 e 115%, indicando aceitável exatidão e valores de desvios padrão relativos ficaram entre 5 e 9%, caracterizando adequada precisão (INMETRO, 2016). Desta forma, o LOQ foi definido de acordo com as concentrações dos analitos adicionados.

Os principais parâmetros de mérito obtidos para o método proposto encontram-se detalhados na Tabela 6. Esses parâmetros tem a função de demonstrar que um método analítico pode ser aplicado para a obtenção de resultados confiáveis, concedendo credibilidade ao presente trabalho.

Na Tabela 6 também são apresentados os valores máximos permitidos das concentrações estabelecidas pela legislação brasileira. Além de resultados adequados obtidos no estudo dos parâmetros de mérito, o protocolo analítico pode ser aplicado em análises de rotina para determinação de As, Hg, Sb e Se em fertilizantes minerais por CVG-ICP OES, uma vez que apresentou valores de LOQs adequados para atender os critérios definidos pela legislação para esses contaminantes inorgânicos.

TABELA 6. PARÂMETROS DE MÉRITO PARA O MÉTODO PROPOSTO. LOQ PARA MENOR CONCENTRAÇÃO QUANTIFICADA COM PRECISÃO E EXATIDÃO ACEITÁVEIS, n=7.

Parâmetro	Analito			
	As	Hg	Sb	Se
Coefficiente de correlação linear	0,999	0,999	0,997	0,999
*LOD, $\mu\text{g g}^{-1}$	0,5	0,1	1	0,6
*LOQ, $\mu\text{g g}^{-1}$	2	0,2	2	2
Legislação, $\mu\text{g g}^{-1}$	10,0	0,20	**	80,0***

NOTA: \* - LOD e LOQ para 100 mg da amostra sólida em um volume final de 50 mL.

\*\* - Não contemplado pela legislação brasileira.

\*\*\* - Valor estabelecido para fertilizantes orgânicos.

Em relação às técnicas analíticas instrumentais, valores de LOD, em nível de  $\mu\text{g g}^{-1}$  e  $\text{ng g}^{-1}$ , são alcançados por meio de técnicas mais sensíveis ou técnicas acopladas a um sistema de introdução de amostras. Como pode ser observado na Tabela 7, nos trabalhos que utilizaram o ICP OES com nebulização convencional, ou seja, sem sistemas de acoplamento e

introdução de amostra diferenciado, os LOD são superiores aos obtidos neste trabalho (KANE e HALL, 2006; SOUZA *et al.*, 2014).

TABELA 7. LIMITES DE DETECÇÃO OBTIDOS POR DIFERENTES TÉCNICAS PARA DETERMINAÇÃO DE As, Hg, Sb E Se EM FERTILIZANTES MINERAIS.

Técnica	Relação Massa/Volume (mg mL <sup>-1</sup> )	Analitos				Referência
		As (µg g <sup>-1</sup> )	Hg	Sb (µg g <sup>-1</sup> )	Se (µg g <sup>-1</sup> )	
CF-HG-AAS	200 /25	0,20	-	-	-	Machado <i>et al.</i> , 2016
ICP OES	200 /25	5,0	-	-	-	Souza <i>et al.</i> , 2014
CV AAS	150 /10	-	0,04 µg g <sup>-1</sup>	-	-	Lima <i>et al.</i> , 2015
MIP OES	150 /10	-	0,02 µg g <sup>-1</sup>	-	-	Lima <i>et al.</i> , 2015
CV AAS	200 /25	-	2,4 ng g <sup>-1</sup>	-	-	De Jesus <i>et al.</i> , 2013
SS-HR-CS-GF AAS	4 mg	-	1,4 ng g <sup>-1</sup>	-	-	Souza <i>et al.</i> , 2015
ICP OES	1000/100	4,82	-	-	4,41	Kane e Hall, 2006
CVG-ICP OES	100 /50	0,50	0,1 µg g <sup>-1</sup>	1	0,60	Este estudo

FONTE: A autora (2016)

LEGENDA: CF-HG-AAS: espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos em fluxo contínuo//ICP OES: espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado//CV AAS: espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio//MIP OES: espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas//SS-HR-CS GF AAS: espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite com análise direta de sólidos//CVG-ICP OES: espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado com geração química de vapor.

No quesito preparo de amostra, com exceção à técnica que permite análise direta de sólidos como no trabalho de Souza e colaboradores (2015), o presente estudo apresenta a utilização de menor quantidade de material e maior diluição em relação aos trabalhos informados na Tabela 7. Isso implica em diversas vantagens como extrato mais limpo, evita possíveis entupimentos nos capilares do sistema CVG uma vez que a amostra não passou por filtração, além de menor possibilidade de carregar interferentes para o atomizador, garantindo resultados confiáveis e praticidade durante a análise. Por outro lado e como desvantagem,

menor quantidade de amostra em conjunto com elevado fator de diluição, acarreta em perda de detectabilidade, podendo ocasionar aumento do LOD.

Embora o LOD obtido neste trabalho para o Hg seja o mais elevado em relação aos reportados na literatura, este valor atende aos limites especificados na legislação brasileira, viabilizando sua aplicação para fiscalização dos fertilizantes minerais. Outra característica importante do trabalho é o fato de trazer a determinação de Sb nesta matriz, o que até então não foi reportado na literatura. Dessa forma, a proposta de determinação simultânea de As, Hg, Sb e Se em fertilizantes minerais, é a primeira vez relatada, resultando em importante contribuição para o conhecimento científico.

#### 4.1.3 Comparação das técnicas CVG-ICP OES e ICP-MS

Para efeitos de comparação e também com o propósito de demonstrar a eficiência da CVG-ICP OES na determinação simultânea dos analitos de interesse em fertilizantes minerais, as espécies contaminantes foram quantificadas por ICP-MS com as condições instrumentais de rotina do laboratório, descritas na Tabela 3. Para esta etapa, foi utilizado o mesmo extrato preparado para os estudos das condições de compromisso da CVG, ou seja, a amostra mineralizada conforme método (1) descrito no item 3.3.2. O ICP-MS utilizado neste trabalho é constituído por um sistema de interface de reação e colisão (CRI), uma estratégia instrumental que contorna prováveis interferências isobáricas. Pelo fato de que foi utilizado HCl no preparo da amostra, átomos de cloro ( $^{35}\text{Cl}$ ) dispersos no plasma de argônio ( $^{40}\text{Ar}$ ) podem se combinar produzindo espécies poliatômicas, o que pode interferir na quantificação do  $^{75}\text{As}$ . Além da utilização da célula de colisão para determinação de todos os analitos de interesse, também foi analisada a amostra diluída como outro meio para minimizar essa interferência isobárica.

Os resultados são apresentados na Tabela 8. De acordo com o “teste  $t$  emparelhado”, em um nível de confiança de 95%, o valor de  $t$  crítico é significativamente maior ( $t_{\text{crítico}} = 4,303$ ), se comparado ao valor de  $t$  calculado ( $t_{\text{calculado}} = 0,866$ ). A avaliação estatística demonstra que não há diferença significativa entre os valores obtidos com as duas técnicas espectrométricas utilizadas, comprovando assim, a equivalência e também a eficácia das técnicas empregadas na determinação de As, Hg, Sb e Se no fertilizante mineral.

TABELA 8. RESULTADOS OBTIDOS, EM  $\mu\text{g g}^{-1}$ , NA DETERMINAÇÃO DE As, Hg, Sb E Se NA AMOSTRA DE FERTILIZANTE MINERAL POR CVG-ICP OES E ICP-MS (n=3).

Analito	CVG-ICP OES	ICP-MS
As	$32,2 \pm 1,7$	$34,5 \pm 2,2$
Hg	$0,44 \pm 0,04$	*
Sb	$68,5 \pm 4,1$	$68,6 \pm 1,3$
Se	$1,2 \pm 0,1$	$0,90 \pm 0,05$
RSD (%)	4-8	2-6

FONTE: A autora (2016)

NOTA: \* não determinado.

#### 4.1.4 Estudo do preparo de amostra com extração ácida assistida por ultrassom e avaliação da precisão e exatidão do método

O método EPA 3051A, recomendado pela legislação brasileira sendo descrito na IN 24, faz uso da digestão ácida, com  $\text{HNO}_3$ , e radiação assistida por micro-ondas. Como método alternativo, o presente trabalho propõe o uso do banho ultrassônico e emprega a mistura  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ , a qual confere uma melhora na eficiência da extração das espécies químicas em amostras de origem mineral. A eficácia do método via ultrassom foi investigada por ser um método prático e que utiliza equipamento simples e relativamente comum em laboratórios de análises químicas.

Para o estudo, foi utilizado o material de referência certificado NIST 695. A amostra NIST 695 foi digerida de acordo com os procedimentos (1) e (2) descritos no item 3.3. Os resultados, apresentados na Tabela 9 e ilustrados na Figura 8, demonstram que os métodos de preparo de amostra forneceram concentrações que não diferem estatisticamente, de acordo com o “teste  $t$  emparelhado”, onde  $t_{\text{cal}} (0,899) < t_{\text{crit}} (3,182)$ , em um nível de confiança de 95%. Para melhor visualização, os resultados obtidos para o As foram divididos por 50, na Figura 9, uma vez que a presença desse contaminante no material de referência se encontra em concentrações elevadas.



TABELA 9. RESULTADOS DA ANÁLISE DO MATERIAL CERTIFICADO, SRM 695 (n=3).

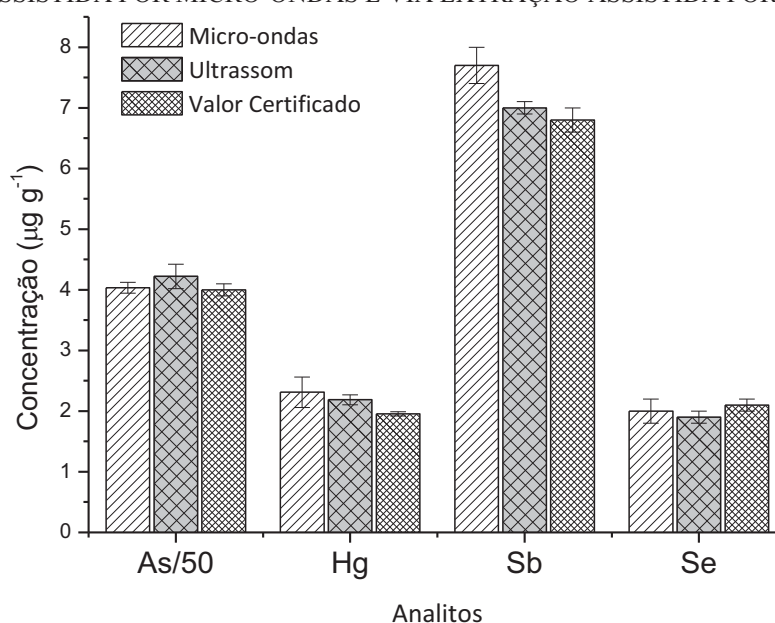
Analito	Micro-ondas ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Ultrassom ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Valor certificado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
As	$202 \pm 4$	$211 \pm 10$	$200 \pm 5$
Hg	$2,3 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,2$	$1,955 \pm 0,036$
Sb	$7,5 \pm 0,3$	$7,0 \pm 0,1$	$6,8 \pm 0,2^*$
Se	$2,0 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1^{**}$
Recuperação, (%)	95 – 118	90 – 112	-
RSD (%)	2-9	1-8	-

FONTE: A autora (2016)

NOTA: \* Não disponível, obteve-se o valor por ICP-MS.

\*\* Valor de referência.

FIGURA 8 - AVALIAÇÃO, COM SRM 695, DOS MÉTODOS DE PREPARO DA AMOSTRA VIA DIGESTÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS E VIA EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM.



FONTE: A autora (2016)

Como pode ser observada na Tabela 9, a faixa de recuperação dos analitos ficou entre 90 a 118%. No quesito precisão, os desvios padrão relativos foram inferiores a 10%. Esses resultados indicam adequadas exatidão e precisão do método (INMETRO, 2016).

Assim, o método que utiliza banho de ultrassom mostrou-se eficiente no preparo das amostras, permitindo posterior quantificação das espécies de interesse por CVG-ICP OES.

Além de vantagens econômicas, este método permite maior frequência analítica, sendo possível preparar uma quantidade maior de amostras em um curto espaço de tempo, quando comparado ao procedimento que utiliza digestão via radiação de micro-ondas. Algumas etapas que demandam tempo no preparo da amostra na utilização do forno de micro-ondas, como tempo de espera de resfriamento e procedimento de limpeza dos vasos de Teflon® não são necessários quando usados outros frascos no banho de ultrassom.

Embora a energia do banho ultrassônico não esteja disponível de maneira uniforme e a intensidade dependa do design e localização dos transdutores, resultando em uma frequência analítica limitada (NASCENTES *et al.*, 2001), ao fazer uso do material de referência, foi possível comprovar que não há diferença expressiva ao analisar os resultados obtidos quando as amostras foram disponibilizadas em diferentes posições do banho ultrassônico, possibilitando assim maior frequência analítica em relação ao uso do sistema de micro-ondas. Outra questão a ser avaliada é a questão de que tubos de polietileno absorvem radiação ultrassônica. Este fator também não alterou nos resultados. Nesse contexto, frente a algumas desvantagens apresentadas na literatura (KRUG e ROCHA, 2016), o uso do banho ultrassônico associado à mistura de água régia garante resultados confiáveis na determinação simultânea de As, Hg, Sb e Se em fertilizantes minerais, possibilitando real aplicabilidade em análises de rotina.

Ainda sobre o método que faz uso do banho de ultrassom, os valores obtidos foram avaliados estatisticamente com os valores certificados. Como o SRM 695 não apresenta valor certificado para o Sb, este elemento foi alternativamente determinado por ICP-MS. De acordo com o “teste *t-Student*”, em um nível de confiança de 95% para todos os elementos avaliados, os valores de *t* calculado (As:  $t=1,90$ ; Hg:  $t=2,20$ ; Sb e Se:  $t=3,46$ ) foram menores que *t* tabelado, ou seja, 4,30, demonstrando que os resultados obtidos não diferem do valor verdadeiro, comprovando também desta forma a eficácia do sistema de ultrassom (MILLER e MILLER, 2005).

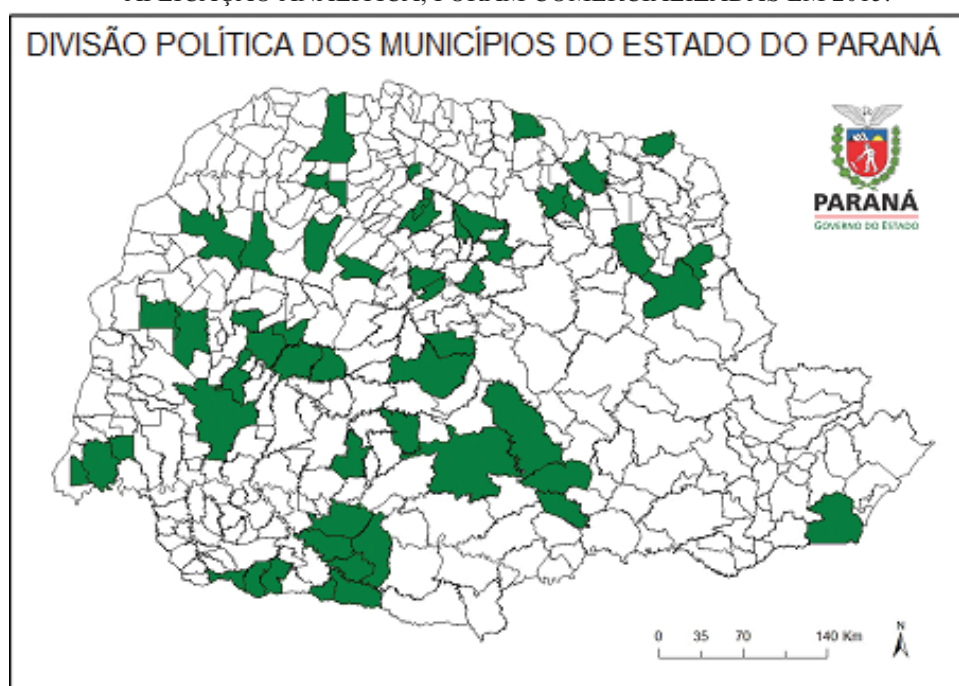
#### 4.1.5 Aplicação analítica

A extração dos analitos com o banho de ultrassom se mostrou eficiente apresentando resultados satisfatórios tanto no quesito exatidão quanto precisão. Tal metodologia foi aplicada

em 54 amostras reais de fertilizantes fosfatados, comercializados no estado do Paraná e os resultados constam na Tabela 10. Os valores em destaque indicam as amostras com concentrações dos contaminantes inorgânicos acima do valor máximo permitido pela legislação brasileira.

As amostras foram selecionadas de acordo com sua percentagem de Mn para evitar formação e acúmulo de sólido no sistema de CVG, segundo a complexidade relatada anteriormente. Realizou-se um rastreamento para identificar os municípios paranaenses onde cada fertilizante foi comercializado. A Figura 9 apresenta o mapa da divisão política do Paraná, segundo a Secretaria do Desenvolvimento Urbano do estado - SEDU (SEDU, 2017), no qual os municípios em verde indicam a comercialização das amostras durante o ano de 2015.

FIGURA 9 - MUNICÍPIOS ONDE AS AMOSTRAS DE FERTILIZANTES MINERAIS, UTILIZADAS NA APLICAÇÃO ANALÍTICA, FORAM COMERCIALIZADAS EM 2015.



FONTE: Adaptado de SEDU (2017)

Apesar da escolha das amostras ter se dado de forma aleatória quanto à distribuição geográfica, observa-se na Figura 9 que a amostragem abrange grande parte do estado, sendo menor apenas na faixa Leste, representada por apenas uma amostra proveniente do município de Guaratuba.

TABELA 10. RESULTADOS EM  $\mu\text{g g}^{-1}$  OBTIDOS PARA 54 AMOSTRAS REAIS,  $n=3$ .

Amostra	As	Hg	Sb	Se
01	3,0 $\pm$ 0,2	< 0,20	< 2,0	< 2,0
02	9,2 $\pm$ 0,6	< 0,20	< 2,0	< 2,0
03	<b>22,6 <math>\pm</math> 1,4</b>	< 0,20	< 2,0	2,9 $\pm$ 0,1
04	<b>27,2 <math>\pm</math> 0,8</b>	< 0,20	< 2,0	< 2,0
05	<b>12,5 <math>\pm</math> 0,9</b>	< 0,20	< 2,0	< 2,0
06	<b>10,2 <math>\pm</math> 0,1</b>	< 0,20	< 2,0	< 2,0
07	3,2 $\pm$ 0,2	< 0,20	< 2,0	< 2,0
08	<b>19,3 <math>\pm</math> 0,2</b>	< 0,20	< 2,0	< 2,0
09	<b>21,3 <math>\pm</math> 1,3</b>	< 0,20	< 2,0	< 2,0
10	6,1 $\pm$ 0,5	< 0,20	< 2,0	2,4 $\pm$ 0,1
11	<b>17,8 <math>\pm</math> 0,4</b>	< 0,20	< 2,0	< 2,0
12	5,6 $\pm$ 0,2	< 0,20	< 2,0	< 2,0
13	<b>15,2 <math>\pm</math> 0,8</b>	<b>0,75 <math>\pm</math> 0,04</b>	< 2,0	< 2,0
14	<b>11,0 <math>\pm</math> 0,3</b>	< 0,20	< 2,0	< 2,0
15	2,2 $\pm$ 0,1	< 0,20	< 2,0	< 2,0
16	6,2 $\pm$ 0,4	< 0,20	< 2,0	< 2,0
17	<b>11,4 <math>\pm</math> 0,1</b>	< 0,20	< 2,0	< 2,0
18	2,3 $\pm$ 0,3	< 0,20	< 2,0	< 2,0
19	3,0 $\pm$ 0,1	< 0,20	< 2,0	< 2,0
20	2,6 $\pm$ 0,1	< 0,20	< 2,0	< 2,0
21	4,0 $\pm$ 0,3	< 0,20	< 2,0	< 2,0
22	<b>15,8 <math>\pm</math> 0,4</b>	< 0,20	< 2,0	< 2,0
23	< 2,0	< 0,20	< 2,0	< 2,0
24	6,0 $\pm$ 0,5	< 0,20	< 2,0	< 2,0
25	4,0 $\pm$ 0,1	< 0,20	< 2,0	< 2,0
26	5,7 $\pm$ 0,2	< 0,20	< 2,0	< 2,0
27	4,7 $\pm$ 0,3	< 0,20	< 2,0	< 2,0
28	< 2,0	< 0,20	< 2,0	< 2,0
29	5,5 $\pm$ 0,1	< 0,20	< 2,0	< 2,0
30	<b>10,3 <math>\pm</math> 0,1</b>	< 0,20	< 2,0	< 2,0
31	<b>14,8 <math>\pm</math> 0,1</b>	< 0,20	< 2,0	< 2,0
32	<b>15,9 <math>\pm</math> 0,4</b>	< 0,20	< 2,0	< 2,0
33	6,9 $\pm$ 0,3	< 0,20	< 2,0	< 2,0
34	7,7 $\pm$ 0,1	< 0,20	< 2,0	< 2,0
35	<b>14,0 <math>\pm</math> 0,3</b>	< 0,20	< 2,0	< 2,0
36	5,1 $\pm$ 0,1	< 0,20	< 2,0	< 2,0
37	<b>11,6 <math>\pm</math> 0,6</b>	< 0,20	< 2,0	< 2,0
38	5,8 $\pm$ 0,1	< 0,20	< 2,0	< 2,0
39	4,2 $\pm$ 0,4	< 0,20	< 2,0	< 2,0
40	< 2,0	< 0,20	< 2,0	< 2,0
41	< 2,0	< 0,20	< 2,0	< 2,0
42	<b>9,9 <math>\pm</math> 0,3</b>	< 0,20	< 2,0	< 2,0
43	5,6 $\pm$ 0,3	< 0,20	< 2,0	< 2,0
44	4,1 $\pm$ 0,3	<b>0,25 <math>\pm</math> 0,01</b>	< 2,0	< 2,0
45	< 2,0	< 0,20	< 2,0	< 2,0
46	5,4 $\pm$ 0,3	< 0,20	< 2,0	< 2,0
47	4,9 $\pm$ 0,5	< 0,20	< 2,0	< 2,0
48	3,7 $\pm$ 0,1	< 0,20	< 2,0	< 2,0
49	2,1 $\pm$ 0,1	< 0,20	< 2,0	< 2,0
50	2,6 $\pm$ 0,2	< 0,20	< 2,0	< 2,0
51	< 2,0	< 0,20	< 2,0	< 2,0
52	<b>15,2 <math>\pm</math> 0,4</b>	< 0,20	< 2,0	< 2,0
53	5,6 $\pm$ 0,1	< 0,20	< 2,0	< 2,0
54	9,2 $\pm$ 0,3	< 0,20	< 2,0	< 2,0
Legislação	10,0	0,2	*	80,0**

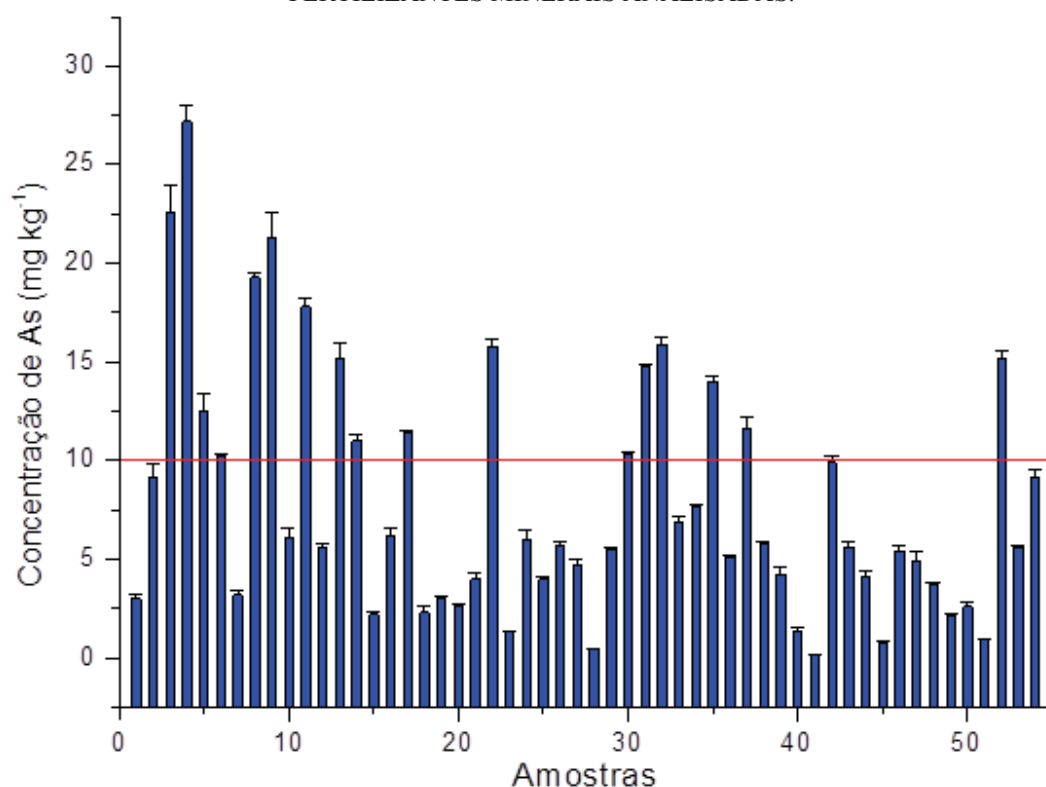
FONTE: A autora (2016)

NOTA: \* Não contemplado pela legislação brasileira; \*\* Valor estabelecido para fertilizante orgânico.

Valores em destaque: indicam as amostras com concentrações dos contaminantes acima do limite máximo permitido pela legislação brasileira.

Todas as amostras reais analisadas apresentaram As em sua composição. A Figura 10 distribui os dados em forma de gráfico, destacando a presença deste contaminante em 100% dos fertilizantes analisados. Como o teor de  $P_2O_5$  nas amostras é desconhecido e ao considerar como  $10 \mu g g^{-1}$ , limite máximo estabelecido pela legislação brasileira para amostras com teores de  $P_2O_5$  não declarados, encontramos 18 amostras acima desse limite. Estas amostras já são comercializadas, ou seja, recomenda-se a retirada do mercado, uma vez que apresentaram elevado potencial de contaminação ambiental.

FIGURA 10 - REPRESENTAÇÃO DOS TEORES DE AS NAS 54 AMOSTRAS DE FERTILIZANTES MINERAIS ANALISADAS.



FONTE: A autora (2016)

NOTA: A linha horizontal indica o limite máximo permitido do contaminante, evidenciando as amostras que apresentaram concentrações acima desse limite, de  $10 \mu g g^{-1}$ .

O valor médio da concentração de arsênio encontrado foi  $7,9 \mu g g^{-1}$ . Este resultado fica bem próximo com resultados obtidos em um estudo realizado com amostras de fertilizantes comercializados em 12 países europeus, onde a média encontrada de As foi de  $7,6 \mu g g^{-1}$  (BENI *et al.*, 2008). Estudos realizados nos EUA apontam valores menores que  $20 \mu g g^{-1}$  em

93 % das amostras de fertilizantes analisadas. Na China e Chile as médias são de  $13,5 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $15,1 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente (JIAO *et al.*, 2012).

Além disso, uma amostra exibiu Hg acima do valor estabelecido pela legislação. Sb apresentou valores abaixo do LOQ do método proposto para 100% das amostras. Apenas duas amostras contêm Se acima do LOQ, sendo a maioria abaixo do LOD.

Nesse contexto, os resultados aqui descritos podem ser considerados um alerta, pois todas as amostras apresentaram ao menos um dos elementos investigados em concentração superior à recomendada pela legislação brasileira, o que significa que o uso no longo prazo de fertilizantes fosfatados pode causar um incremento na concentração de contaminantes tais como As, Hg, Sb e Se, especialmente em terras cultiváveis. Muitos estudos têm demonstrado que o uso intensivo de fertilizantes fosfatados pode representar uma fonte significativa de contaminação ambiental, especialmente em longa escala de tempo (NZIGUHEBA e SMOLDERS, 2013; BENI *et al.*, 2008; CHEN *et al.*, 2007; KILGOUR *et al.*, 2008; CHEN *et al.*, 2008; ATAFAR *et al.*, 2010).

## 4.2 DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO, CROMO, NÍQUEL E CHUMBO

### 4.2.1 Avaliação dos procedimentos de preparo das amostras

Para a determinação de Cd, Cr, Ni e Pb em fertilizantes minerais, foram avaliados quatro diferentes métodos de preparo de amostra. A água régia, como reagente extrator, por apresentar resultados satisfatórios na quantificação de As, Hg, Sb e Se também foi empregada e avaliada nesta etapa. A mistura  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  foi investigada com o objetivo de testar a eficiência do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , contestando o método oficial EPA 3051A que utiliza apenas  $\text{HNO}_3$ . Os procedimentos de mineralização foram conduzidos com a amostra de referência certificada, SRM 695, NIST, sendo preparada de acordo com os métodos (1), (2), (3) e (4) descritos no item 3.3.4.

A quantificação por ICP OES foi realizada nas condições instrumentais de rotina do laboratório, descritas na Tabela 3. No entanto, um parâmetro que deve ser analisado para diferentes tipos de matriz são as linhas analíticas dos elementos a serem determinados, uma

vez que a variabilidade de possíveis interferentes espectrais é bem distinta de uma amostra para outra. A escolha adequada dos comprimentos de onda no presente estudo procedeu de forma a estabelecer a linha analítica mais intensa e com menor possibilidade de interferência espectral para cada elemento investigado. Desta forma, com o auxílio do software do equipamento, dois comprimentos de onda foram selecionados para cada elemento e avaliados. Em decorrência desta avaliação, as linhas analíticas utilizadas para o estudo foram: Cd: 214,439 nm; Cr: 267,716 nm; Ni: 231,604 nm e Pb: 220,253 nm. Assim, foram estudados simultaneamente as linhas analíticas adequadas e os procedimentos de preparo de amostra, sendo os resultados obtidos apresentados na Tabela 11.

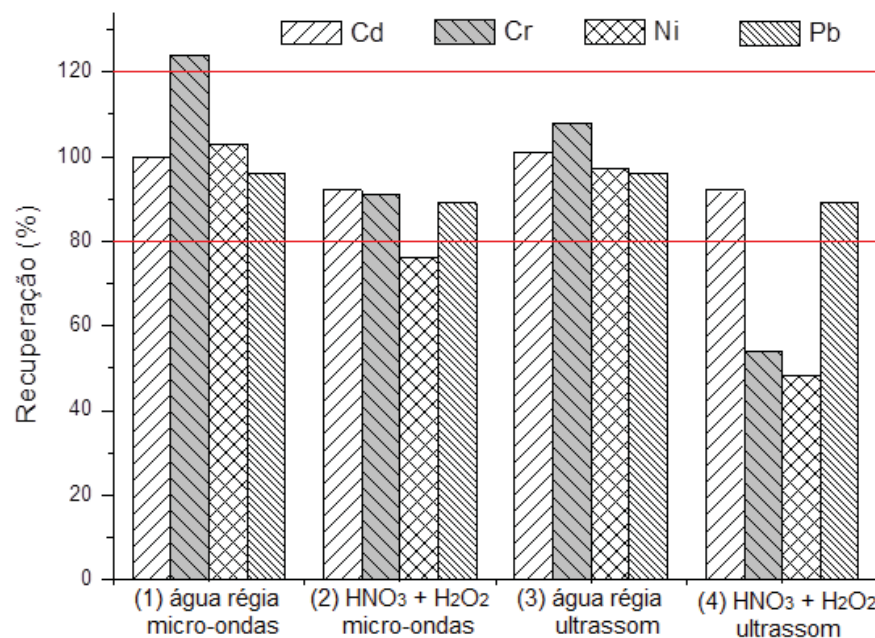
TABELA 11. RESULTADOS OBTIDOS PARA OS QUATRO PROCEDIMENTOS DISTINTOS DE MINERALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS,  $n=3$ . VALORES EM  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

Analito	Procedimentos				Valor de Referência NIST SRM 695
	Micro-ondas		Ultrassom		
	(1) Água régia 10% v/v	(2) HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(3) Água régia 10% v/v	(4) HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
Cd	16,1 ± 0,4	14,8 ± 0,3	16,3 ± 0,2	14,8 ± 0,4	16,1 ± 2,9
Cr	215,4 ± 2,6	159,1 ± 3,2	187,5 ± 3,9	93,8 ± 2,7	174 ± 19
Ni	115,5 ± 0,7	85,3 ± 3,2	109 ± 2,2	54,0 ± 3,3	112 ± 15
Pb	245,4 ± 2,4	228,3 ± 3,2	247 ± 4,7	227,4 ± 3,3	257 ± 15
RSD, %	1-2	1-4	1-2	1-6	-
Recuperação, %	96-124	76-92	96-108	48-92	-

FONTE: A autora (2016)

De acordo com as respostas experimentalmente obtidas, os métodos que empregam água régia como reagente extrator, métodos (1) e (3), foram os mais eficientes, com base na avaliação das porcentagens de recuperação, ilustrados na Figura 11. A mistura  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  apresentou resultados de recuperação abaixo do aceitável, fato que pode ser explicado pelo tipo de matriz estudada. Os fertilizantes minerais são provenientes de rochas e não apresentam teores significativos de matéria orgânica. Amostras com alta carga de matéria orgânica demandam a utilização do peróxido de hidrogênio onde a eficiência é mais pronunciada.

FIGURA 11 - AVALIAÇÃO COM BASE NAS PORCENTAGENS DE RECUPERAÇÃO DOS QUATRO DIFERENTES MÉTODOS PROPOSTOS PARA PREPARO DA AMOSTRA.



FONTE: A autora (2016)

NOTA: A linha horizontal indica os critérios de aceitabilidade baseados no relatório de validação do Inmetro (2016), recuperações entre 80 a 120%.

A utilização de soluções ácidas eficazes na extração dos analitos contribui para resultados satisfatórios. Souza e colaboradores (2014) propuseram um método para determinação simultânea de macronutrientes, micronutrientes e elementos em nível de traço em fertilizantes minerais por ICP OES, ou seja, uma série de elementos químicos é quantificada, com exceção do Cr e Ni. Essa observação é importante quando avaliado o método de preparo utilizado pelos pesquisadores: mistura de HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e bloco digestor. No presente estudo, essa mistura apresentou-se ineficiente para extração de Cr e Ni, sendo obtidos melhores resultados com a mistura HNO<sub>3</sub>/HCl.

O método (1) apresentou uma recuperação de 124% para o cromo, ultrapassando os limites aceitáveis de recuperação, de 80 a 120%, de acordo com orientações sobre validação de métodos analíticos do INMETRO (2016). Neste contexto, o método (3) apresentou melhor confiabilidade dos resultados, apresentando valores de recuperação na faixa aceitável conferindo exatidão adequada. Os valores de RSDs foram inferiores a 6%, indicando uma precisão aceitável.



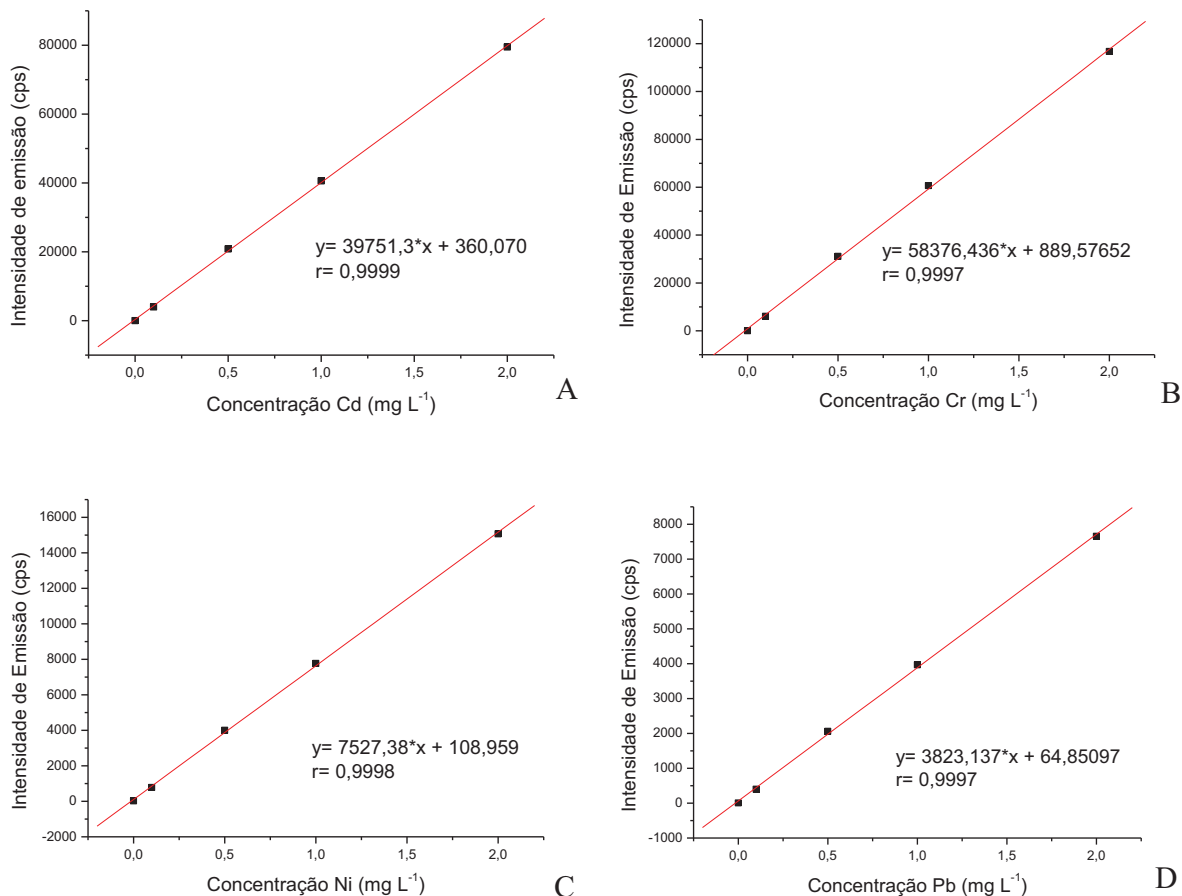
Neste contexto, com a proposta de determinar os oito elementos contaminantes com apenas uma etapa para o preparo de amostra, foi aplicado o teste “*t de Student*”, em um nível de confiança de 95%, para os resultados obtidos com o método (3). Os valores de  $t_{calculado}$  (Cd:  $t=1,73$ ; Cr:  $t=2,00$ ; Ni:  $t=2,36$  e Pb:  $t=3,68$ ) são menores que o valor de  $t_{tabelado}$  ( $t_{tab} = 4,30$ ), indicando que os resultados experimentalmente obtidos não diferem significativamente do valor verdadeiro, depositando credibilidade ao procedimento que faz uso da extração dos analitos de interesse com o uso de água régia e banho ultrassônico.

#### 4.2.2 Parâmetros de mérito

Com as linhas analíticas definidas, os principais parâmetros de mérito foram obtidos, com base nos guias de validação do INMETRO, 2016 e EURACHEM, 2014.

Para a avaliação da linearidade do método, foram construídas as curvas de calibração usando calibração externa com padrões aquosos de Cd, Cr, Ni e Pb na faixa de 0,10 a 2,00 mg L<sup>-1</sup> preparados no mesmo meio das amostras, ou seja, com água régia 10% (v/v), incluindo a prova em branco. Em paralelo, também foi preparada as curvas de calibração em meio de HNO<sub>3</sub> 0,14 mol L<sup>-1</sup>. Ambas as curvas podem ser utilizadas para quantificação dos elementos contaminantes de interesse, não necessitando ser em meio de água régia, o que caracteriza uma vantagem do método. Os coeficientes de correlação lineares obtidos foram superiores a 0,999 para todos os elementos analisados, atendendo satisfatoriamente os critérios de linearidade, sendo as curvas de calibração e os respectivos comprimentos de onda ilustrados na Figura 12.

FIGURA 12 - CURVAS ANALÍTICAS EM SOLUÇÃO AQUOSA EM ÁGUA RÉGIA 10 % (v/v) OBTIDAS POR ICP OES.



FONTE: A autora (2016)

LEGENDA: A) Cd: 214,439 nm;

B) Cr: 267,716 nm;

C) Ni: 231,604 nm;

D) Pb: 220,253 nm

Para cálculo do LOD, foi utilizada a equação:  $3,3 s/b$ , onde  $s$  é estimativa do desvio padrão de 7 medidas da prova em branco e  $b$  a inclinação estimada por meio da curva de calibração de cada elemento de interesse. Considerando a massa da amostra de 100 mg e um volume final de 50 mL, o LOD calculado apresentou valores de 0,03 a 0,8  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

O LOQ foi obtido por meio de testes de adição e recuperação uma vez que para a definição desse parâmetro foi considerado o menor valor quantificado com precisão e exatidão aceitáveis. Assim, uma amostra com concentrações abaixo do LOD, com exceção para o níquel, foi utilizada e preparada sete replicatas, acompanhadas de adições de concentrações

mínimas dos elementos investigados. A definição das concentrações teve como critério o padrão de calibração de menor valor. Os resultados são apresentados na Tabela 12. Considerando a relação m/v o LOQ apresentou um valor máximo para o Ni e Pb de  $2,5 \mu\text{g g}^{-1}$ .

Através do estudo de adição e recuperação, foi possível avaliar a exatidão e precisão do método. Os valores obtidos de recuperação ficaram entre 101 e 114%, indicando aceitável exatidão e valores de desvios padrão relativos entre 1,2 e 8,8%, o que caracteriza adequada precisão. Desta forma, o LOQ foi definido como as concentrações dos analitos adicionados.

TABELA 12. TESTES DE ADIÇÃO E RECUPERAÇÃO PARA O LOQ DO MÉTODO, DEFINIDO COMO A MENOR CONCENTRAÇÃO QUANTIFICADA COM PRECISÃO E EXATIDÃO ACEITÁVEIS, n=7.

	Analito			
	Cd	Cr	Ni	Pb
Determinado, $\mu\text{g g}^{-1}$	< 0,03	<0,145	6,69	< 0,70
Adicionado, $\mu\text{g g}^{-1}$	0,2	0,5	2,5	2,5
Amostra fortificada, $\mu\text{g g}^{-1}$	$0,27 \pm 0,02$	$0,51 \pm 0,04$	$9,8 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,2$
RSD, %	7,4	7,8	1	7,1
Recuperação, %	108	101	107	114

FONTE: A autora (2016)

Com a avaliação dos parâmetros de mérito é possível conferir ao método analítico confiabilidade na aquisição dos resultados. Na Tabela 13, estão apresentados os principais parâmetros estabelecidos, bem como os valores máximos de concentração permitidos pela legislação brasileira nos fertilizantes minerais. Como pode ser observado, o método que faz uso da água régia combinado ao banho ultrassônico na extração das espécies químicas contaminantes oferece condições para ser adotado em laboratórios de análises de rotina para fiscalização de fertilizantes, uma vez que os valores de LOQ estão abaixo dos valores permitidos pela legislação.

TABELA 13. PARÂMETROS DE MÉRITO PARA LINEARIDADE, LOD (PARA  $n = 7$ ) E LOQ (PARA  $n=7$ ) PARA ANÁLISE DE FERTILIZANTES MINERAIS POR ICP OES.

Parâmetro	Analito			
	Cd	Cr	Ni	Pb
Coefficiente de correlação linear	0,999	0,999	0,997	0,999
*LOD, $\mu\text{g g}^{-1}$	0,03	0,1	0,8	0,7
*LOQ, $\mu\text{g g}^{-1}$	0,2	0,5	2	2
Legislação	20	200	70**	100

FONTE: A autora (2016)

NOTA: \* LOD e LOQ para 100 mg da amostra sólida em um volume final de 50 mL.

\*\* Limite estabelecido para fertilizantes orgânicos.

A detectabilidade associada ao método proposto foi comparada com outras técnicas espectrométricas reportadas na literatura para análise de fertilizantes. Os valores dos LODs, assim como a técnica correspondente são apresentados na Tabela 14. Na análise dos dados, é possível observar que os LODs obtidos no presente estudo são inferiores aos relatados na literatura para todos os elementos contaminantes avaliados, com exceção para o Cr quantificado por HR-CS GF AAS apresentado por Borges e colaboradores (2015).

O eficiente preparo da amostra é tão importante quanto o uso adequado das técnicas analíticas instrumentais. Dos métodos apresentados na Tabela 14, com exceção aos métodos com análise direta de sólidos, o presente trabalho apresenta maior fator de diluição, ou seja, utiliza menor quantidade de amostra para um maior volume de solução com perfeitas condições de quantificação, além da determinação simultânea dos elementos de interesse, com precisão e exatidão adequadas. Desta forma, o extrato fica mais diluído acarretando em algumas vantagens como a possibilidade de análise direta, ou seja, não há necessidade de filtração e a diminuição de possíveis interferentes.

Dos trabalhos na Tabela 14 apenas Kane e Hall (2006) apresentaram um estudo para a determinação simultânea dos elementos contaminantes em fertilizantes minerais, ao passo que Teixeira e colaboradores (2014) apresentam tal estudo para fertilizantes orgânicos.

TABELA 14. LIMITES DE DETECÇÃO EM  $\mu\text{g g}^{-1}$  OBTIDOS POR DIFERENTES TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS PARA DETERMINAÇÃO DE Cd, Cr, Ni E Pb EM FERTILIZANTES MINERAIS.

Técnica	Relação m/v (mg mL <sup>-1</sup> )	Analitos				Referência
		Cd	Cr	Ni	Pb	
ICP OES	1000/100	0,77	11,33	2,74	4,46	Kane e Hall, 2006
FAAS	70/15	4,30	-	-	12,9	Lima <i>et al.</i> , 2011
FS FAAS	120/10	0,24	2,17	3,78	2,39	Teixeira <i>et al.</i> 2014*
ICP OES	200/25	3,30	-	-	3,00	Souza <i>et al.</i> , 2014
LS-GF AAS	0,5 mg	-	0,15	-	-	Borges <i>et al.</i> , 2015
HR-CS GF AAS	0,5 mg	-	0,06	-	-	Borges <i>et al.</i> , 2015
MIP OES	150/10	1,74	0,38	-	1,93	Lima <i>et al.</i> , 2016
LIBS	0,5 mg	2	32	-	2000	Andrade <i>et al.</i> , 2016
ICP OES	100/50	0,03	0,1	0,8	0,7	Este estudo

FONTE: A autora (2016)

LEGENDA: ICP OES: espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado // FAAS: espectrometria de absorção atômica com chama // FS FAAS: espectrometria de absorção atômica com chama no modo sequencial // LS-GF AAS: espectrometria de absorção atômica com fonte de linhas e atomização em forno de grafite // HR-CS GF AAS: espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite // MIP OES: espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas // LIBS: espectrometria de emissão com plasma induzido por laser.

\*: LOD obtido para fertilizante orgânico.

#### 4.2.3 Aplicação analítica

O procedimento desenvolvido foi aplicado na determinação de Cd, Cr, Ni e Pb em 55 amostras de fertilizantes fosfatados comercializados em vários municípios no estado do Paraná. Essas amostras são as mesmas utilizadas na determinação de As, Hg, Sb e Se por CVG-ICP OES, seguindo a mesma identificação numérica. A partir das análises das amostras foi possível ter uma visão geral da qualidade dos fertilizantes utilizados no estado, conforme mostra a Tabela 15, onde os valores em destaque indicam as amostras com concentrações acima do limite máximo permitido pela legislação. Os resultados obtidos nessa avaliação são ilustrados na Figura 13.

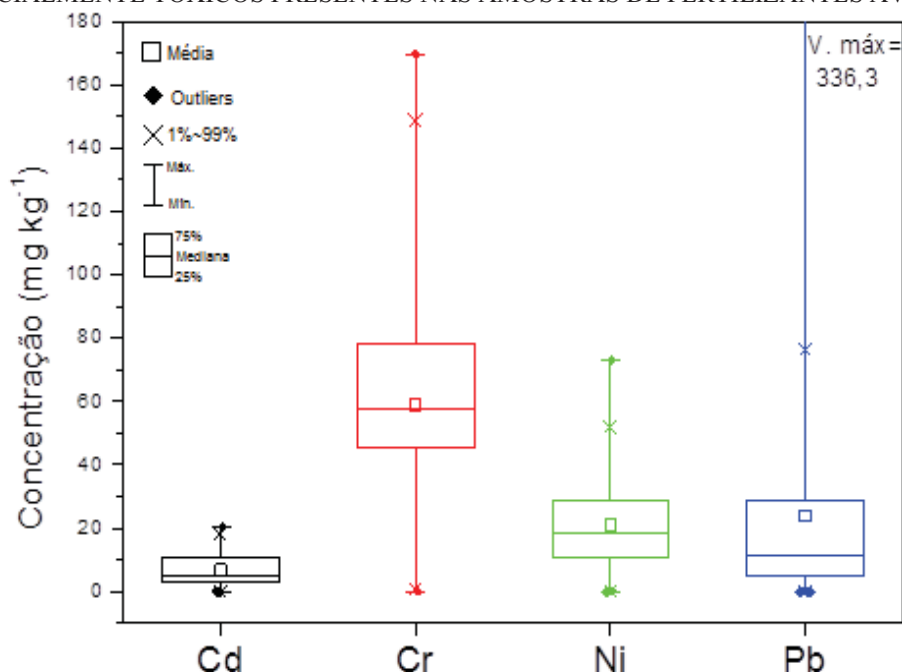
TABELA 15. RESULTADOS, EM  $\mu\text{g g}^{-1}$ , OBTIDOS PARA 55 AMOSTRAS REAIS, n=2.

Amostra	Cd	Cr	Ni	Pb
01	2,8 ± 0,2	18,0 ± 1,2	29,8 ± 1,4	52,8 ± 1,0
02	11,9 ± 0,5	89,1 ± 3,1	14,8 ± 0,9	9,2 ± 0,4
03	9,5 ± 0,5	64,1 ± 2,2	36,3 ± 2,0	25,9 ± 1,1
04	1,8 ± 0,1	40,7 ± 2,1	31,4 ± 1,9	<b>336 ± 7</b>
05	2,5 ± 0,2	46,8 ± 2,5	72,9 ± 2,6	19,7 ± 1,3
06	10,9 ± 0,7	101,8 ± 4,2	28,2 ± 1,7	22,7 ± 1,5
07	0,34 ± 0,01	10,8 ± 0,7	18,1 ± 1,0	10,3 ± 0,6
08	10,6 ± 0,8	118,5 ± 4,7	25,3 ± 1,2	33,5 ± 2,0
09	3,4 ± 0,3	46,9 ± 1,5	27,0 ± 1,4	9,2 ± 0,3
10	14,5 ± 1,2	77,6 ± 2,3	14,5 ± 0,9	30,9 ± 2,0
11	4,4 ± 0,4	52,3 ± 3,1	31,9 ± 1,4	15,1 ± 1,0
12	8,5 ± 0,7	83,0 ± 4,2	20,3 ± 0,7	43,4 ± 2,1
13	4,3 ± 0,3	58,6 ± 3,8	27,7 ± 0,8	9,5 ± 0,3
14	18,1 ± 1,6	148,7 ± 5,0	27,5 ± 0,9	30,6 ± 1,9
15	7,3 ± 0,6	53,3 ± 3,9	51,8 ± 2,0	16,7 ± 1,0
16	16,2 ± 1,3	169,5 ± 5,7	24,3 ± 1,1	13,0 ± 0,9
17	16,8 ± 1,1	73,3 ± 2,5	14,7 ± 0,4	58,7 ± 3,1
18	10,2 ± 0,9	42,7 ± 2,0	7,0 ± 0,2	4,7 ± 0,1
19	11,8 ± 0,9	72,9 ± 3,0	25,6 ± 1,2	38,4 ± 1,7
20	7,2 ± 0,3	46,6 ± 2,4	34,6 ± 2,0	41,5 ± 2,1
21	4,5 ± 0,3	84 ± 4,4	20,0 ± 0,6	6,5 ± 0,2
22	4,7 ± 0,4	57,6 ± 3,8	12,7 ± 0,3	4,7 ± 0,1
23	< 0,2	0,52 ± 0,05	< 2,5	< 2,5
24	6,3 ± 0,4	52,5 ± 3,7	9,5 ± 0,2	5,2 ± 0,2
25	12,1 ± 0,3	60,6 ± 4,1	9,5 ± 0,2	4,1 ± 0,1
26	3,8 ± 0,2	47,5 ± 2,9	22,3 ± 0,9	14,9 ± 0,9
27	3,8 ± 0,1	52,0 ± 3,5	15,4 ± 1,0	4,7 ± 0,1
28	< 0,2	0,70 ± 0,07	< 2,5	< 2,5
29	11,0 ± 0,7	67,9 ± 4,4	15,5 ± 0,9	10,2 ± 0,4
30	1,0 ± 0,1	22,1 ± 1,5	7,6 ± 0,2	< 2,5
31	9,4 ± 0,6	41,8 ± 3,0	27,1 ± 2,0	16,7 ± 0,8
32	4,7 ± 0,3	59,9 ± 3,3	12,6 ± 0,4	5,1 ± 0,2
33	<b>20,6 ± 1,1</b>	89,6 ± 3,9	11,0 ± 0,3	6,8 ± 0,2
34	4,6 ± 0,1	51,2 ± 3,8	19,8 ± 1,0	11,6 ± 0,6
35	5,7 ± 0,2	90,7 ± 4,0	48,3 ± 2,1	21,5 ± 1,2
36	10,6 ± 0,5	81,3 ± 3,1	39,0 ± 1,9	22,3 ± 1,3
37	5,0 ± 0,3	72,9 ± 2,5	39,7 ± 1,8	6,6 ± 0,3
38	5,6 ± 0,2	73,2 ± 2,0	12,5 ± 0,3	4,3 ± 0,2
39	4,4 ± 0,2	56,0 ± 3,3	9,4 ± 0,2	4,9 ± 0,3
40	1,8 ± 0,1	16,4 ± 1,1	18,4 ± 0,9	28,9 ± 1,7
41	0,59 ± 0,05	< 0,5	< 2,5	< 2,5
42	10,3 ± 0,2	116,7 ± 5,1	23,0 ± 1,0	4,3 ± 0,3
43	1,7 ± 0,1	16,6 ± 1,0	28,9 ± 1,7	37,0 ± 2,0
44	5,6 ± 0,4	53,0 ± 2,9	29,3 ± 1,8	37,8 ± 2,0
45	0,25 ± 0,02	5,0 ± 0,1	6,2 ± 0,1	< 2,5
46	3,8 ± 0,1	59,1 ± 1,4	12,7 ± 0,2	7,0 ± 0,3
47	11,7 ± 0,2	97,6 ± 3,7	18,6 ± 0,9	24,6 ± 1,6
48	2,6 ± 0,1	45,2 ± 2,8	9,9 ± 0,3	< 2,5
49	13,6 ± 0,4	78,2 ± 2,9	32,6 ± 2,0	54,7 ± 2,3
50	13,2 ± 0,3	82,4 ± 3,9	36,4 ± 1,9	27,1 ± 1,8
51	< 0,2	9,1 ± 0,6	4,8 ± 0,1	< 2,5
52	4,5 ± 0,2	46,8 ± 3,0	15,6 ± 0,9	76,4 ± 3,4
53	11,2 ± 0,7	59,0 ± 3,9	9,5 ± 0,2	26,2 ± 1,5
54	3,2 ± 0,3	73,0 ± 3,7	10,4 ± 0,3	5,0 ± 0,2
55	0,22 ± 0,02	3,3 ± 0,1	< 2,5	7,7 ± 0,7
Legislação, $\mu\text{g g}^{-1}$ *	20	200	70**	100

FONTE: A autora (2016)

NOTA: \* Para fertilizantes minerais com N, P, K, macronutrientes secundários, para os que contém até 5% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  e para os demais não especificados; \*\*: Valor estabelecido para fertilizante orgânico.

FIGURA 13 - REPRESENTAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS PRESENTES NAS AMOSTRAS DE FERTILIZANTES AVALIADAS



FONTE: A autora (2016)

Todas as amostras apresentaram um ou mais elementos contaminantes. Os valores máximos encontrados de Cd, Cr, Ni e Pb são, respectivamente, 20,6; 169,5; 72,9 e 336  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Na distribuição dos resultados, vistos na Figura 13, para Cd, Cr e Ni os valores da mediana estão próximos à média, indicando que as concentrações estão próximas de uma distribuição normal. Considerando o intervalo de confiança de 99%, os valores das concentrações obtidas para o Cr possuem maior variabilidade, pois é observada uma maior amplitude nos resultados. No entanto, mesmo apresentando maior variabilidade, não há uma dispersão tão acentuada como no caso das concentrações encontradas para o Pb, onde é possível observar também uma significativa assimetria na distribuição dos dados. Pelo fato de apresentar uma única amostra com o valor extremo de 336  $\mu\text{g g}^{-1}$  e o segundo maior valor de 76,4  $\mu\text{g g}^{-1}$ , esses números proporcionaram para o afastamento significativo entre a média e o valor da mediana.

Na análise estatística também é possível observar que, para cada elemento, a maior concentração obtida está além do limite superior de 99%, enquanto que abaixo do limite inferior de 1% estão as amostras que não apresentaram concentrações quantificáveis dos elementos em estudo, < LOQ, que são representados por seis amostras apenas.

Para Cd, apenas três amostras apresentaram teores abaixo do LOQ, sendo o valor médio encontrado de  $6,8 \mu\text{g g}^{-1}$ . Em trabalhos reportados na literatura, Aydin e colaboradores (2010) apresentaram teor médio de  $4 \mu\text{g g}^{-1}$  em amostras brasileiras e Campos e colaboradores (2005) determinaram Cd em fertilizantes comercializados na Região Sul de Minas Gerais, encontrando uma média de  $8,7 \mu\text{g g}^{-1}$  para o mesmo elemento. Observa-se que os valores são muito próximos do encontrado neste trabalho. Isso indica que nesse espaço de tempo, cerca de 10 anos, não houve incremento de Cd nos fertilizantes minerais. Enquanto que nas amostras nacionais as concentrações são relativamente baixas, em amostras importadas foi encontrada uma média de  $77,0 \mu\text{g g}^{-1}$  (CAMPOS *et al.*, 2005).

O cromo foi detectado em 54 das 55 amostras analisadas no presente estudo, apresentando concentração máxima de  $169,5 \mu\text{g g}^{-1}$ . Com uma média de  $58,9 \mu\text{g g}^{-1}$ , os fertilizantes comercializados no estado do Paraná não apresentam riscos à segurança alimentar e ao ambiente em relação à presença de Cr. No trabalho realizado por Aydin e colaboradores (2010), a média encontrada de Cr foi de  $70,5 \mu\text{g g}^{-1}$  em amostras nacionais. Os pesquisadores também trazem informações de fertilizantes empregados em outros países, como por exemplo, nas amostras oriundas do Marrocos, a média foi de  $291 \mu\text{g g}^{-1}$ . El-Sheikh e colaboradores (2013) apresentaram teores de Cr entre  $29,1$  a  $122,0 \mu\text{g g}^{-1}$  em rochas fosfáticas de jazidas da Jordânia, enquanto que nas amostras analisadas neste trabalho as concentrações de Cr ficaram entre  $0,52$  a  $169,5 \mu\text{g g}^{-1}$ . A Legislação brasileira permite um valor máximo de  $200 \mu\text{g g}^{-1}$  de Cr em fertilizantes. Mesmo sendo quantificado em 98% das amostras, os teores encontrados não passaram de  $170 \mu\text{g g}^{-1}$ .

O estado de oxidação do cromo também é um fator a ser considerado, uma vez que este pode estar presente no ambiente na sua forma Cr(VI) e/ou Cr(III). O Cr(VI) apresenta uma mobilidade significativa quando presente no solo e pode se difundir através das membranas celulares oxidando moléculas nos sistemas biológicos. Já o Cr(III) é considerado essencial em concentrações em níveis traço para o metabolismo humano. Em questões ambientais, a forma trivalente do cromo é normalmente predominante, sendo que as relações dos dois principais estados de oxidação deste elemento é fortemente dependente do pH, bem como das propriedades oxidantes do local (MANDIWANA, 2008; EL-SHEIKH *et al.*, 2013).

Quanto ao teor de níquel encontrado nas amostras analisadas neste estudo, uma média de  $20,9 \mu\text{g g}^{-1}$  e um valor máximo de  $72,9 \mu\text{g g}^{-1}$  foi determinado. Apenas quatro amostras



apresentaram concentrações abaixo do LOD do método. A máxima concentração de Ni encontrada foi inferior ao valor encontrado por Aydin e colaboradores (2010) onde listam um valor encontrado de  $116 \mu\text{g g}^{-1}$ .

Em relação à presença de chumbo no fertilizante, das 55 amostras, apenas sete apresentaram concentrações abaixo do LOD, sendo representadas por 7 outliers mínimo na Figura 14. O valor máximo encontrado foi de  $336 \mu\text{g g}^{-1}$ , porém a média ficou bem abaixo desse número,  $23,8 \mu\text{g g}^{-1}$ . Como foi caso isolado, procurou-se mais informações sobre o fertilizante que apresentou teores de Pb acima de  $300 \mu\text{g g}^{-1}$ . Essa amostra possui em sua composição, aproximadamente, 20% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , portanto, para obter o limite máximo admitido deve-se multiplicar o número 20, equivalente a concentração de  $\text{P}_2\text{O}_5$  por 20, segundo IN 24/2006, descrito na Tabela 2. Desta forma, o limite máximo permitido é de  $400 \mu\text{g g}^{-1}$ . Assim todas as amostras analisadas estão dentro dos padrões exigidos. Dos trabalhos reportados na literatura, Campos e colaboradores (2005) encontraram um valor médio de  $35 \mu\text{g g}^{-1}$  de Pb e Aydin e colaboradores (2010) uma concentração de  $44,5 \mu\text{g g}^{-1}$ . Jiao e colaboradores (2012) apresentaram uma avaliação de 262 amostras de fertilizantes utilizados nos Estados Unidos. Dessas, 84% apresentaram teores abaixo de  $20 \mu\text{g g}^{-1}$  em 84% e nas demais as concentrações se apresentaram acima de  $1700 \mu\text{g g}^{-1}$ .

As amostras 23, 28 e 41 apresentaram valores muito próximos dos LOD, por se tratar-se de amostras não provenientes de rochas fosfatadas. As amostras 23 e 28 são compostas por cloreto de potássio, apresentando 60% de  $\text{K}_2\text{O}$  e a amostra 41 é uréia, com teor de 45% de N.

## 5 CONCLUSÕES

As metodologias analíticas desenvolvidas neste trabalho mostraram-se eficientes e adequadas para a determinação simultânea de As, Hg, Sb e Se por CVG-ICP OES e determinação simultânea de Cd, Cr, Ni e Pb por ICP OES em fertilizantes minerais. O protocolo analítico que apresenta a quantificação dos elementos contaminantes por CVG-ICP OES é pela primeira vez relatada no meio científico.

Procedimentos simples, rápidos, confiáveis, pouco dispendiosos e com adequada exatidão e precisão caracterizam o êxito dos métodos propostos neste trabalho, conferidos principalmente à utilização do banho ultrassônico utilizado no preparo da amostra. Entre as vantagens do banho de ultrassom destaca-se a alta aplicabilidade nos laboratórios de rotina, viabilidade econômica, considerável frequência analítica e fornecimento de resultados reprodutíveis e precisos. Com uma única etapa de extração dos contaminantes foi possível quantificar as espécies de interesse por CVG-ICP OES, ICP OES e ICP-MS.

A eficiente etapa de amostragem, o uso da água régia como solução extratora, apesar de formação/liberação de compostos voláteis altamente agressivos e oxidantes durante a preparação da mesma, mostrou-se bastante eficaz na extração dos contaminantes inorgânicos em conjunto com o sistema de ultrassom.

A concentração otimizada dos reagentes é uma etapa importante na CVG, permitiu uma eficiente formação das espécies voláteis dos respectivos elementos contaminantes e, em conjunto com o estudo da potência de RF, proporcionou respostas analíticas adequadas.

Os principais parâmetros de mérito avaliados demonstraram que a precisão e exatidão obtidas, assim como os valores dos LODs e LOQs são adequadas para a determinação dos elementos contaminantes em fertilizantes, permitindo obter resultados satisfatórios de confiabilidade analítica.

A metodologia pode ser empregada no monitoramento dos contaminantes inorgânicos nos fertilizantes minerais, uma vez que os LOQs dos métodos para os elementos avaliados são menores que os valores máximos de concentração admitidos pela legislação brasileira.

Apesar dos níveis detectados nas amostras comercializadas no estado do Paraná se apresentar abaixo dos especificados na legislação, 100% das amostras analisadas exibiram um ou mais elementos potencialmente contaminantes. Esse resultado indica a potencialidade que

os fertilizantes exercem na entrada dos contaminantes inorgânicos no ambiente. Essa questão gera uma preocupação em relação à qualidade dos solos e das águas, bem como na qualidade dos alimentos produzidos em ambientes contaminados comprometendo a segurança alimentar. Este fato é mais pronunciado ao considerar que anualmente, toneladas dos fertilizantes são adicionadas diretamente no solo com o objetivo de viabilizar altas produtividades, mas em contrapartida agregam uma grande quantidade de contaminantes.

## REFERÊNCIAS

- AAPFCO – Association of American Plant Food Control Officials. Statement of uniform interpretation and policy (SUIP) #25 – The “heavy metal rule”, disponível em < <http://www.aapfco.org/rules.html> > Acesso em 25 jan. 2017.
- AGÊNCIA EMBRAPA. Correção e adubação, disponível em < <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG016711200516715.html> > Acesso em 25 jan. 2017.
- ALBERTINI, S.; CARMO, L. F.; PRADO FILHO, L. G. Utilização de serragem e bagaço de cana-de-açúcar para adsorção de cádmio. **Ciência e Tecnologias de Alimentos**, Campinas, v. 1, n° 27, p. 113-118, 2007.
- ANDA – Associação Nacional para Difusão de Adubos, disponível em: [www.anda.org.br](http://www.anda.org.br). Acesso em 15 jan. 2016.
- ANDRADE, D. F.; PEREIRA-FILHO, E. R. Direct determination of contaminants and major and minor nutrients in solid fertilizers using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 64, p. 7890-7898, 2016.
- ATAFAR, Z; MESDAGHINIA, A; NOURI, J. Effect of fertilizer application on soil heavy metal concentration. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 160, p. 83-89, 2010.
- AYDIN, I.; AYDIN, F.; SAYDUT, A.; BAKIRDERE, E. G.; HAMAMCI, C. Hazardous metal geochemistry of sedimentary phosphate rock used for fertilizer (Mazidag, SE Anatolia, Turkey). **Microchemical Journal**, v. 96, p. 247-251, 2010.
- AZZI, V.; KANSO, A.; KAZPARD, V.; KOBESSI, A.; LATIRGES, B.; EL SAMRANI, A. Lactuca sativa growth in compacted and non-compacted semi-arid alkaline soil under phosphate fertilizer treatment and cadmium contamination. **Soil and Tillage Research**, v. 165, p. 1-10, 2017.
- BENI, C.; DIANA, G.; MARCONI, S. Bovine milk chain in Italian farms. I. Arsenic levels in soil, gravitational and clean water bovine diet, and milk. **Agrochimica**, v. 52, p. 99-115, 2008.
- BONDRIN, P. F.; FAQUIN, V.; RAMOS, S. J.; GUILHERME, L. R. G.; BASTOS, C. E. A.; CARVALHO, G. S.; COSTA, E. T. S. Selenato e selenito na produção e biofortificação agrônômica com selênio em arroz. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 47, n. 6, p. 831-837, 2012.
- BORGES, A. R.; BECKER, E. M.; LEQUEUX, M. G. R.; VALE, M. G. R.; FERRERIRA, S. L. C. WELZ, B. Method development for the determination of cadmium in fertilizer samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and slurry sampling. **Spectrochimica Acta B**, v. 66, p. 529-535, 2011.
- BORGES, A. R.; FRANÇOIS, L. L.; BECKER, E. M.; VALE, M. G. R.; WELZ, B. Method development for the determination of chromium and thallium in fertilizer samples using graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis. **Microchemical Journal**, v. 119, p. 169-175, 2015.

- CADORE, S.; MATOSO, E.; SANTOS, M. C. A espectrometria atômica e a determinação de elementos metálicos em material polimérico. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1533-1542, 2008.
- CAMPOS, M. L.; SILVA, F. N.; FURTINI NETO, A. E.; GUILHERME, R. L. G.; MARQUES, J. J.; ANTUNES, A. S. Determinação de cádmio, cobre, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 40, p. 361-367, 2005.
- CAMPOS, V. Arsenic in groundwater affected by phosphate fertilizers at São Paulo, Brazil. **Environment Geology**, n°42, p. 83-87, 2002.
- CHATTERJEE, J.; CHATTERJEE, C. Phytotoxicity of cobalt, chromium and copper in cauliflower. **Environmental Pollution**, v. 109, p. 69-74, 2000.
- CHEN, W.P.; CHANG, A.C.; WU, L.S. Assessing long-term environmental risks of trace elements in phosphate fertilizers. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 67 p. 45-48, 2007.
- CHEN, Z. L.; AKTER, K. F.; RAHMAN, M. M.; NAIDU, R. The separation of arsenic species in soils and plant tissues by anion-exchange chromatography with inductively coupled mass spectrometry using various mobile phases. **Microchemical Journal**, v. 89, p. 20-28, 2008.
- DALIR, N.; TANDY, S.; GRAMLICH, A.; KHOSHGOFTARMANESH, A.; SCHULIN, R. Effects of nickel on zinc uptake and translocation in two wheat cultivars differing in zinc efficiency. **Environmental and Experimental Botany**, v.134, p. 96–101, 2017.
- DAVIES Jr., F. T.; PURYEAR, J. D.; NEWTON, R. J.; EGILLA, J. N.; SARAIVA GROSSI, J. A. Mycorrhizal fungi increase chromium uptake by sunflower plants: influence on tissue mineral concentration, growth, and gas exchange. **Journal of Plant Nutrition**, v. 25, n° 11, p. 2389-2407, 2002.
- DE JESUS, R. M.; SILVA, L. O. B.; CASTRO, J. T.; DE AZEVEDO NETO, A. D.; DE JESUS, R. M.; FERREIRA, S. L. C. Determination of mercury in phosphate fertilizers by cold vapor atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v.106, p. 293–297, 2013.
- DIAS, V. P.; FERNANDES, E. Fertilizantes: uma visão global sintética. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n° 24, p. 97-138, 2006. Disponível em <[http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes\\_pt/Galerias/Arquivos/conhecim ento/bnset/set2404.pdf](http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecim ento/bnset/set2404.pdf)> Acesso em 15 mar. 2015.
- DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral. Ministério de Minas e Energia. Balanço Mineral Brasileiro, fosfato, 2001. Disponível em <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-fosfato/view>> Acesso em 30 jan.2017.
- DOS SANTOS, E. J. Determinação de elementos formadores de hidretos e mercúrio em amostras ambientais e biológicas com amostragem em suspensão por geração química de vapor acoplada à espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado. 2007. 123 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina. 2007.
- DOS SANTOS, E. J.; HERRMANN, A. B.; CAIRES, S. K.; CURTIUS, A. J.; FRESCURA, V. L. A. Determination of Se in biological samples by axial view inductively coupled plasma optical

- emission spectrometry after digestion with aqua regia and on-line chemical vapor generation. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 64, p. 549-553, 2009.
- DOS SANTOS, E. J.; HERRMANN, A. B.; CURTIUS, A. J.; FRESCURA, V. L. A. Simultaneous determination of As, Hg, Sb, Se and Sn in sediments by slurry sampling axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry using on-line chemical vapor generation with internal standardization. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 20, n.6, p. 538-543, 2005.
- D'DULIVO, A.; DEDINA, J. MESTER, Z.; STURGEON, R. E.; WANG, Q.; WELZ, B. Mechanisms of chemical generation of volatile hydrides for trace element determination (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 83, n. 6, p. 1283-1340, 2011.
- D'DULIVO, A.; MESTER, Z.; STURGEON, R. E. The mechanism of formation of volatile hydrides by tetrahydroborate (III) derivation: A mass spectrometric study performed with deuterium labeled reagents. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 60, p. 423-438, 2005.
- D'DULIVO, A.; ONOR, M.; PITZALIS, E. Role of hydroboron intermediates in the mechanism of chemical vapor generation in strongly acidic medium. **Analytical Chemistry**, v. 76, n° 21, p. 6342-6352, 2004.
- EL-SHEIKH, A. H.; AL-DEGS, Y. S.; SWEILEH, J. A.; SAID, A. J. Separation and flame atomic absorption spectrometric determination of total chromium and chromium (III) in phosphate rock used for production of fertilizer. **Talanta**, v. 116, p. 482-487, 2013.
- EURACHEM GUIDE: The fitness for purpose of analytical methods – a Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. 2a Ed. Disponível em <  
[https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV\\_guide\\_2nd\\_ed\\_EN.pdf](https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_EN.pdf)>  
 Acesso em 04 out. 2015.
- FAO: Food and Agriculture Organization. Disponível em <https://www.fao.org.br/FAOpFSA.asp>.  
 Acesso em 04 out. 2016.
- GINÉ, M. F. Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado. CENA/USP, Piracicaba, 1998.
- GONZALEZ, M. H.; SOUZA, G.B.; OLIVEIRA, R. V.; FORATO, L. A.; NÓBREGA, J. A. Microwave-assisted digestion procedures for biological samples nitric acid: identification of reaction products. **Talanta**, v. 79, p. 396-401, 2009.
- GROTTI, M.; LAGOMARSINO, C.; FRACHE, R. Multivariate study in chemical vapor generation for simultaneous determination of arsenic, antimony, bismuth, germanium, tin, selenium, tellurium and mercury by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 20, p. 1365-1373, 2005.
- GUPTA, D. K.; CHATTERJEE, S.; DATTA, S.; VEER, V.; WALTHER, C. Role of phosphate fertilizers in heavy metal uptake and detoxification of toxic metals. **Chemosphere**, v.108, p. 134-144, 2014.

- HARTLEY, T. N.; MACDONALD, A. J.; MCGRATH, S. P.; ZHAO, F.-J. Historical arsenic contamination of soil due to long-term phosphate fertiliser applications. **Environmental Pollution**, v. 180, p. 259-264, 2013.
- HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. Princípios de análise instrumental. 6ª ed. Bookman, Porto Alegre, 2009.
- IFA – INTERNATIONAL FERTILIZER INDUSTRY ASSOCIATION. O uso de fertilizantes minerais e o meio ambiente. Tradução: ANDA. Disponível em <[http://www.anda.org.br/multimidia/fertilizantes\\_meio\\_ambiente.pdf](http://www.anda.org.br/multimidia/fertilizantes_meio_ambiente.pdf)> Acesso em 17 jan. 2017.
- INMETRO. DOQ-CGCRE-008: Orientação sobre validação de Métodos Analíticos. Revisão 5, 2016. Disponível em <[http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/pesquisa\\_link.asp?seq\\_tipo\\_documento=5&cod\\_uo\\_numeracao=00581&num\\_documento=008](http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/pesquisa_link.asp?seq_tipo_documento=5&cod_uo_numeracao=00581&num_documento=008)> Acesso em out. 2016.
- INTERNATIONAL FERTILIZER INDUSTRY ASSOCIATION. Heavy metals in fertilizers. Disponível em <[http://www.fertilizer.org/En/Stewardship/Safety\\_Health\\_Environmental\\_Stewardship/Safety\\_Health\\_Environmental\\_stewardship\\_Home\\_Page.aspx?WebsiteKey=411e9724-4bda-422f-abfc-8152ed74f306&Onglets\\_1=2#Onglets\\_1](http://www.fertilizer.org/En/Stewardship/Safety_Health_Environmental_Stewardship/Safety_Health_Environmental_stewardship_Home_Page.aspx?WebsiteKey=411e9724-4bda-422f-abfc-8152ed74f306&Onglets_1=2#Onglets_1)>. Acesso em 22 fev. 2016.
- IPNI – INTERNATIONAL PLANT NUTRITION INSTITUTE. Agricultura brasileira. Disponível em <<http://brasil.ipni.net/>> Acesso em 17 jan. 2017.
- JIANG, Y.; CHAO, S.; LIU, J.; YANG, Y.; CHEN, Y.; ZHANG, A.; CAO, H. Source apportionment and health risk assessment of heavy metals in soil for a township in Jiangsu Province, China. **Chemosphere**, v. 168, p. 1658-1668, 2017.
- JIAO, W.T., CHEN, W.P., CHANG, A.C., PAGE, A.L., Environmental risks of trace elements associated with long-term phosphate fertilizers applications: a review. **Environmental Pollution**, v. 168, p. 44-53, 2012.
- KAMRAN, M. A.; EQANI, S. A. M. A. S.; BIBI, S.; XU, R.; AMNA; MONIS, M. F. H.; KATSOYIANNIS, A.; BOKHARI, H.; CHAUDHARY, H. J. Bioaccumulation of nickel by *E. sativa* and role of plant growth promoting rhizobacteria (PGPRs) under nickel stress. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 126, p. 256-263, 2016.
- KANE, P. F.; HALL, W. L., Jr. Determination of Arsenic, Cadmium, Cobalt, Chromium, Lead, Molybdenum, Nickel and Selenium in Fertilizers by microwave digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry detection: collaborative study. **Journal of AOAC International**, v. 89, n° 6, p. 1447-1466, 2006.
- KILGOUR, D. W.; MOSELEY, R. B.; BARNETT, M. O.; SAVAGE, K. S.; JARDINE, P. M. Potential negative consequences of adding phosphorus-based fertilizers to immobilize lead in soil. **Journal of Environmental Quality**, v. 37, p. 1733-1740, 2008.
- KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. Métodos de preparo de amostras para análise elementar. 3ª Ed, Piracicaba, 2016.



- KUMAR, A. R.; RIYAZUDDIN, P. Chemical interferences in hydridegeneration atomic spectrometry. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n°2, p. 166-176, 2010.
- LIMA, A. F.; DA COSTA, M. C.; FERREIRA, D. C.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R.A.A. Fast ultrasound-assisted treatment of inorganic fertilizers for Mercury determination by atomic absorption spectrometry and microwave-induced plasma spectrometry with the aid of the cold-vapor technique. **Microchemical Journal**, v. 118, p. 40-44, 2015.
- LIMA, A. F.; LIMA, F. F.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Combination of sonication and heating for metal extraction from inorganic fertilizers prior to microwave-induced plasma spectrometry determinations. **Applied Acoustics**, v. 103, p. 124-128, 2016.
- LIMA, A. F.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Alternative analytical method for metal determination in inorganic fertilizers based on ultrasound-assisted extraction. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 22, n°8, p. 1519-1524, 2011.
- LIU, H.; MA, C.; NING, F.; CHEN, H.; HE, H. WANG, K. WANG, J. A facile label-free G-quadruplex based fluorescent aptasensor method for rapid detection of ATP. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectrometry**, v. 175, n° 15, p. 164-167, 2017.
- LONGCHAMP, M.; CASTREC-ROUELLE, M.; BIRON, P.; BARIAC, T. Variations in the accumulation, localization and rate of metabolization selenium in mature Zea mays plants supplied with selenite or selenate. **Food Chemistry**, v. 182, p. 128-135, 2015.
- LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G. Fertilidade do solo e produtividade agrícola. Disponível em < <https://docs.ufpr.br/~nutricao/plantas/fertisolo.pdf> > Acesso em 16 jan. 2017.
- LOPES, A. S. Manual internacional de fertilidade do solo. 2 ed., Piracicaba: POTAFOS, 1998. Disponível em < [http://brasil.ipni.net/ipniweb/region/brasil.nsf/0/40A703B979D0330383257FA80066C007/\\$FILE/Manual%20Internacional%20de%20Fertilidade%20do%20Solo.pdf](http://brasil.ipni.net/ipniweb/region/brasil.nsf/0/40A703B979D0330383257FA80066C007/$FILE/Manual%20Internacional%20de%20Fertilidade%20do%20Solo.pdf) > Acesso em 16 jan. 2017.
- LUKINA, A. O.; BOUTIN, C.; ROWLAND, O.; CARPENTER, D. J. Evaluating trivalent chromium toxicity on wild terrestrial and wetland plants. **Chemosphere**, v. 162, p. 355-364, 2016.
- MACHADO, R. C.; PEREIRA-FILHO, E. R.; NOGUEIRA, A. R. A. Strategy of sample preparation for arsenic determination in mineral fertilizer. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 27, p. 1273-1278, 2016.
- MALLICK, S.; SINAM, G.; MISHRA, R. K.; SINHA, S. Interactive effects of Cr and Fe treatments on plants growth, nutrition and oxidative status in Zea mays L. **Ecotoxicology and Environmental safety**, v. 73, p. 987-995, 2010.
- MANDIWANA, K. L. Rapid leaching of Cr (VI) in soil with Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in the determination of hexavalent chromium by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 74, p. 736-740, 2008.
- MARCHI, G.; GUILHERME, L.R.G.; SILVA, C.A.; GONÇALVES, V. C. Elementos traço e sua relação com qualidade e inocuidade de fertilizantes, corretivos agrícolas e resíduos orgânicos no Brasil. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2009.



- MATUSIEWICZ, H.; KOPRAS, M. Simultaneous determination of hydride forming elements (As, Bi, Ge, Sb, Se) and Hg in biological and environmental reference materials by electrothermal vaporization-microwave induced plasma-optical emission spectrometry with their *in situ* trapping in a graphite furnace, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 18, p. 1415, 2003.
- MILLER, J. N. e MILLER, J. C. Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry. 5 ed. England, Pearson Education, 2005.
- Ministério da Agricultura (Brasil); Projeções do Agronegócio: Brasil 2012/2013 a 2022/202. Assessoria de Gestão Estratégica. Brasília: Mapa/ACS, 2013. Disponível em: <[http://www.agricultura.gov.br/arq\\_editor/projecoes%20-%20versao%20atualizada.pdf](http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/projecoes%20-%20versao%20atualizada.pdf)> Acesso em 01 jun. 2015.
- Ministério da Agricultura (Brasil); INSTRUÇÃO NORMATIVA nº 53, de 23 de outubro de 2013. Disponível em <http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=visualizarAtoPortalMapa&chave=1684581244>. Acesso em 04 fev. 2016.
- Ministério da Agricultura (Brasil); INSTRUÇÃO NORMATIVA nº 27, de 05 de junho de 2006; *Dispõe sobre os limites estabelecidos para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais tóxicos, pragas e ervas daninhas, presentes em fertilizantes, corretivos e inoculantes e biofertilizantes*; Diário Oficial da União de 09 de junho de 2006, Seção 2, Brasília, DF.
- Ministério da Agricultura (Brasil); INSTRUÇÃO NORMATIVA nº 28, de 27 de julho de 2007; *Manual de Métodos Analíticos Oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos*. Brasília.
- Ministério da Agricultura (Brasil); Secretaria de Defesa Agropecuária atualiza Manual Oficial de Fertilizantes e Corretivos. Disponível em <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/noticias/2015/02/sda-atualiza-manual-oficial-de-fertilizantes-e-corretivos> Acesso em 24 mar. 2015.
- Ministério da Agricultura (Brasil); INSTRUÇÃO NORMATIVA nº 24, de 20 de junho de 2007; *Reconhece métodos analíticos constantes no anexo da IN, para determinação de metais pesados tóxicos em fertilizantes, corretivos agrícolas, condicionadores de solo e substratos para plantas*; Diário Oficial da União de 21 de junho de 2007, Seção 1, Brasília, DF.
- MOHAMED, A. E.; RASHED, M. N.; MOFTY, A. Assessment of essential and toxic elements in some kinds of vegetables, **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 55, p. 251-260, 2003.
- NACHMAN, K. E.; MIHALIC, J. N.; BURKE, T. A.; GEYH, A. S. Comparison of arsenic content in pelletized poultry house waste and biosolids fertilizer. **Chemosphere**, v. 71, p. 500-506, 2008.
- NACKE, H.; GONÇALVES JR., A. C.; SCHWANTES, D.; NAVA, I. A.; STREY, L.; COELHO, G. F. Availability of heavy metals (Cd, Pb and Cr) in agriculture from commercial fertilizers. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 64, p. 537-544, 2013.
- NASCENTES, C. C.; KORN, M.; SOUZA, C. S. ARRUDA, M. A. Z. Use of ultrasonic baths for analytical application: a new approach for optimization conditions. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 12, n. 1, p. 57-63, 2001.

- NZIGUHEBA, G.; SMOLDERS, E. Inputs of trace elements in agricultural soils via phosphate fertilizers in European countries. **Science of the Total Environment**, v. 390, p. 53-57, 2008.
- OLIVEIRA, S. M. B.; SILVA, P. S. C.; MAZZILLI, B. P.; FAVARO, D. I. T.; SAUEIA, C. H. G. Rare earth elements as tracers of sediment contamination by phosphogypsum in the Santos estuary, southern Brazil. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 4, p. 837-850, 2007.
- PANDA, S. K.; CHOUDHURY, S. Chromium stress in plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 17, n. 1, p. 95-102, 2005.
- PANDEY, N.; SHARM, C. P. Chromium interference in iron nutrition and water relations of cabbage. **Environmental and Experimental Botany**, v. 49, p. 195-200, 2003.
- PANTANO, G.; GROSSELI, G. M.; MOZETO, A. A.; FADINI, P. S. Sustentabilidade no uso do fósforo: uma questão de segurança hídrica e alimentar. **Química Nova**, v. 39, n. 6, p. 732-740, 2016.
- POHL, P. Hydride generation – recent advances in atomic emission spectrometry. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 23, n. 2, p. 87-101, 2004.
- PORTAL DO AGRONEGÓCIO. Disponível em <http://www.portaldoagronegocio.com.br/pagina/o-que-e>. Acesso em 04 out. 2016.
- PUNSHON, T.; JACKSON, B. P.; MEHARG, A. A.; WARCZACK, T.; SCHECKEL, K.; GUERINOT, M. L. Understanding arsenic dynamics in agronomic systems to predict and prevent uptake by crop plants. **Science of the Total Environment**, v.581, p. 209-220, 2017.
- RAMOS, S. J.; FAQUIN, V.; ALMEIDA, H. J.; ÁVILA, F. W.; GUILHERME, L. R. G.; BASTOS, C. E. A.; ÁVILA P. A. Selenato e selenito na produção, nutrição mineral e biofortificação com selênio em cultivares de alface. **Revista Brasileira ciências do Solo**, v. 35, p. 1347-1355, 2011.
- REVISTA VEJA. Descobrimentos: a crônica do achamento. Disponível em <http://veja.abril.com.br/historia/descobrimento/pero-vaz-de-caminha.shtml>. Acesso em 06 out. 2016.
- SEDU - SECRETARIA DO DESENVOLVIMENTO URBANO. Disponível em [http://www.desenvolvimentourbano.pr.gov.br/arquivos/File/Divisao\\_poliica.pdf](http://www.desenvolvimentourbano.pr.gov.br/arquivos/File/Divisao_poliica.pdf). Acesso em 06 fev. 2017.
- SHARMA, P.; DUBEY, R. S. Lead toxicity in plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 17, n. 1, p. 35-52, 2005.
- SOUZA, S. O.; DA COSTA, S. S. L.; SANTOS, D. M.; PINTO, J. S.; GARCIA, C. A. B.; ALVES, J. P. H.; ARAUJO, R. G. O. Simultaneous determination of macronutrients, micronutrients and trace elements in mineral fertilizers by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 96, p. 1-7, 2014.
- SOUZA, S. O.; FRANÇOIS, L. L.; BORGES, A. R.; VALE, M. G. R.; ARAUJO, R. G. O. Determination of copper and mercury in phosphate fertilizers employing direct solid sampling analysis and high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 114, p. 58-64, 2015.

- STURGEON, R. E.; MESTER, Z. Analytical Applications of Volatile Metal Derivatives. **Applied Spectroscopy**, v. 56, n. 8, p. 202a-213a, 2002.
- TAKASE, I.; PEREIRA, H. B.; LUNA, A. S.; GRINBERG, P.; CAMPOS, R. C. A geração química de vapor em espectrometria atômica, **Química Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1132-1144, 2002.
- TAYLOR, H. E. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry: Practices and Techniques. **Academic Press**, p. 29-51, 2001.
- TEIXEIRA, L. S.; VIEIRA, H. P.; WINDMOLLER, C. C.; NASCENTES, C. C. Fast determination of trace elements in organic fertilizers using a cup-horn reactor for ultrasound-assisted extraction and fast sequential flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 119, p. 232-239, 2014.
- THOMAS, R. Practical guide to ICP-MS. New York: Marcel Dekker, 2004. Disponível em <<http://algal.fis.uc.pt/jap/ICP-MS-Primer-Thomas.pdf>> Acesso em 10 jan. 2017.
- TIRADO, R.; ALLSOP, M. Phosphorus in agriculture: problems and solutions. Greenpeace Research Laboratories Technical Report (Review), 2012.
- U.S. EPA, 2014. Code of Federal Regulations: Priority Pollutants List. Disponível em: <<https://www.gpo.gov/fdsys/pkg/CFR-2014-title40-vol29/xml/CFR-2014-title40-vol29-part423-appA.xml>> Acesso em 26 jan. 2017.
- WANG, X.; ZHANG, C.; QIU, B.; ASHRAF, U.; AZAD, R.; WU, J.; ALI, S. Biotransfer of Cd along a soil-plant-mealybug-ladybird food chain: A comparison with host plants. **Chemosphere**, v. 168, p. 699-706, 2017.
- WELZ, B. e MELCHER, M. Mechanisms of transition metal interferences in hydride generation atomic absorption spectrometry. Part 3. Releasing effect of iron(III) on nickel interference on arsenic and selenium. **Analyst**, v. 109, n.5, p. 577-579, 1984.